

# **Elektrochemische Synthese von magnetischen Nanomaterialien in Ionischen Flüssigkeiten**

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

vorgelegt

von

Jiayi Xu

aus Guangzhou, Provinz Guangdong, V. R. China

bei der

Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften

der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

02.09.2020

Dekan

Prof. Dr.-Ing. Karl-Heinz Spitzer

Vorsitzender der Promotionskommission

Prof. Dr. Arnold Adam

Betreuer

Prof. Dr. Frank Endres

Gutachter

Apl. Prof. Dr. Bernhard Weidenfeller



## **Inhaltverzeichnis**

1. Motivation .....	1
2. Einleitung .....	2
2.1. Ionische Flüssigkeit .....	2
2.1.1. Geschichte der ionischen Flüssigkeiten .....	2
2.1.2. Komponenten der ionischen Flüssigkeiten .....	3
2.1.3. Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten .....	3
2.1.3.1. Thermostabilität .....	3
2.1.3.2. Dichte .....	4
2.1.3.3. Viskosität .....	4
2.1.3.4. Die elektrochemischen Eigenschaften .....	5
2.1.3.5. Toxikologie .....	7
2.1.4. Anwendungen .....	7
2.2. Nanoskalierte metallische Materialien .....	8
2.3. Weichmagnetische Materialien .....	10
2.3.1. Einführung der weichmagnetischen Materialien .....	10
2.3.2. Die eisenhaltigen weichmagnetischen Materialien .....	13
3. Theoretischer Teil .....	14
3.1. Abscheidung von Aluminium aus einer ionischen Flüssigkeit .....	14
3.2. Elektrochemische Messungen .....	15
3.3. Analysenmethode .....	18
3.3.1. Infrarotspektroskopie .....	18
3.3.2. Raman-Spektroskopie .....	20
3.3.3. Rasterelektronenmikroskopie .....	21
3.3.4. Energiedispersive Röntgenspektroskopie .....	22
3.3.5. Röntgendiffraktometrie .....	23
3.3.6. Magnetische Messungen .....	24
4. Experimenteller Teil .....	30
4.1. Verwendete Metall- und Halbleiterverbindungen .....	30
4.2. Verwendete ionische Flüssigkeit .....	30

4.3. Aufbau der elektrochemischen Zelle .....	30
4.4. Herstellung der Elektrolyte.....	31
4.4.1. Das System $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}$ und $\text{AlCl}_3$ .....	31
4.4.1.1. Der Elektrolyt mit 0,1 M $\text{FeCl}_2$ .....	32
4.4.1.2. Der Elektrolyt mit 0,1 M $\text{SiCl}_4$ .....	33
4.4.1.3. Der Elektrolyt mit 0,1 M $\text{FeCl}_2$ und 0,1 M bzw. 0,25 M $\text{SiCl}_4$ .....	33
4.4.2. Das System $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ .....	33
4.4.2.1. Der Elektrolyt mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ .....	34
4.4.2.2. Der Elektrolyt mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ und 2,75 M $\text{AlCl}_3$ .....	34
4.4.2.3. Die Elektrolyte mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ und verschiedenen Konzentrationen von $\text{SiBr}_4$ .....	34
4.4.2.4. Der Elektrolyt mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ , 2,75 M $\text{AlCl}_3$ und 0,2 M $\text{SiCl}_4$ .....	35
4.4.2.5. Der Elektrolyt mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ , 2,75 M $\text{AlCl}_3$ , 0,2 M $\text{SiCl}_4$ und Toluol .....	35
4.4.2.6. Der Elektrolyt mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ , 2,75 M $\text{AlCl}_3$ und 0,05 M $\text{SiBr}_4$ .....	36
4.5. Aufbau der magnetischen Messung .....	36
4.5.1. Instrumente .....	36
4.5.2. Berechnung der Querschnittsfläche.....	37
4.5.3. Software der Messung .....	38
5. Durchführung, Ergebnisse und Diskussion .....	41
5.1. Versuche im System $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ (40 mol% /60mol%) .....	41
5.1.1. Infrarot- und Raman-spektroskopische Untersuchung von $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ .....	41
5.1.2. Fe/FeAl-Abscheidung aus $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ mit 0,1 M $\text{FeCl}_2$ .....	42
5.1.2.1. Zyklovoltammetrie .....	42
5.1.2.2. Mikroskopische Oberfläche und Zusammensetzung.....	43
5.1.2.3. Strukturaufklärung der Fe/FeAl-Abscheidung .....	44
5.1.3. FeSiAl-Abscheidung aus $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ mit 0,1 M $\text{FeCl}_2$ und 0,1 M $\text{SiCl}_4$ .....	46
5.1.3.1. Zyklovoltammetrie .....	46
5.1.3.2. Mikroskopische Oberfläche und Zusammensetzung.....	46
5.1.4. FeSiAl-Abscheidung aus $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ mit 0,1 M $\text{FeCl}_2$ und 0,25 M $\text{SiCl}_4$ .....	48
5.1.4.1. Zyklovoltammetrie .....	48
5.1.4.2. Mikroskopische Oberfläche und Zusammensetzung.....	49

5.1.5. Si-Abscheidung aus $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ mit 0,1 M $\text{SiCl}_4$ .....	50
5.1.5.1. Zyklovoltammetrie .....	50
5.1.5.2. Mikroskopische Oberfläche und Zusammensetzung.....	51
5.2. Abscheidung aus $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ .....	53
5.2.1. Infrarot- und Raman-spektroskopische Untersuchung von $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ mit $\text{FeCl}_2$ und $\text{AlCl}_3$ ..	54
5.2.2. Fe-Abscheidung aus $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ .....	55
5.2.2.1. Zyklovoltammetrie .....	55
5.2.2.2. Mikroskopische Oberfläche und Zusammensetzung.....	55
5.2.2.3. Strukturaufklärung der Fe-Abscheidung .....	56
5.2.2.4. Magnetische Charakterisierung der Fe-Abscheidung.....	57
5.2.3. FeAl-Abscheidung aus $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ und 2,75 M $\text{AlCl}_3$ .....	59
5.2.3.1. Zyklovoltammetrie .....	59
5.2.3.2. Mikroskopische Oberfläche und Zusammensetzung.....	59
5.2.3.3. Strukturaufklärung der FeAl-Abscheidung .....	61
5.2.3.4. Magnetische Charakterisierung der FeAl-Abscheidung.....	62
5.2.4. FeSi-Abscheidung in $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ .....	63
5.2.4.1. FeSi-Abscheidung aus $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ und 0,2 M $\text{SiBr}_4$ .....	64
5.2.4.1.1. Zyklovoltammetrie .....	64
5.2.4.1.2. Mikroskopische Oberfläche und Zusammensetzung.....	65
5.2.4.2. FeSi-Abscheidung aus $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ und 0,1 M $\text{SiBr}_4$ .....	67
5.2.4.2.1. Zyklovoltammetrie .....	67
5.2.4.2.2. Mikroskopische Oberfläche und Zusammensetzung.....	67
5.2.4.3. FeSi-Abscheidung aus $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ und 0,05 M $\text{SiBr}_4$ .....	70
5.2.4.3.1. Zyklovoltammetrie .....	70
5.2.4.3.2. Mikroskopische Oberfläche und Zusammensetzung.....	70
5.2.4.4. Strukturaufklärung der FeSi-Abscheidung.....	73
5.2.4.5. Magnetische Charakterisierung der FeSi-Abscheidung .....	74
5.2.5. FeSiAl-Abscheidung in $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ .....	76
5.2.5.1. Abscheidung aus $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ , 2,75 M $\text{AlCl}_3$ und 0,05 M $\text{SiBr}_4$ .....	76

5.2.5.1.1. Zykovoltammetrie .....	76
5.2.5.1.2. Mikroskopische Oberfläche und Zusammensetzung .....	77
5.2.5.2. Abscheidung aus [Py <sub>1,4</sub> ]TfO mit 0,2 M FeCl <sub>2</sub> , 2,75 M AlCl <sub>3</sub> und 0,2 M SiCl <sub>4</sub> .....	80
5.2.5.2.1. Zykovoltammetrie .....	80
5.2.5.2.2. Mikroskopische Oberfläche und Zusammensetzung .....	81
5.2.5.2.3. Strukturaufklärung der FeSiAl-Legierung.....	82
5.2.5.3. Abscheidung aus [Py <sub>1,4</sub> ]TfO/Toluol mit 0,2 M FeCl <sub>2</sub> , 2,75 M AlCl <sub>3</sub> und 0,2 M SiCl <sub>4</sub> ....	83
5.2.5.3.1. Zykovoltammetrie .....	83
5.2.5.3.2. Mikroskopische Oberfläche und Zusammensetzung .....	84
5.2.5.3.3. XRD-Analyse der FeSiAl-Legierung .....	86
5.2.5.3.4. Magnetische Messung der FeSiAl-Abscheidung .....	87
6. Zusammenfassung .....	90
7. Literatur .....	92
8. Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen .....	97
8.1. Abbildungsverzeichnis .....	97
8.2. Tabellenverzeichnis.....	101
9. Abkürzungen.....	103
10. Danksagung .....	106

## 1. Motivation

Eine ionische Flüssigkeit (*engl. ionic liquid, IL*) ist ein Lösungsmittel, welches in der Regel ein organisches Salz ist und einen Schmelzpunkt von unter 100 °C hat. Sie besitzt einige besondere Eigenschaften, wie einen vernachlässigbaren Dampfdruck, eine hohe thermische Stabilität, eine hohe elektrische Leitfähigkeit und ein breites elektrochemisches Fenster. Aufgrund dieser Eigenschaften haben ionische Flüssigkeiten eine wichtige Bedeutung für chemische und physikalische Prozesse, z.B. als Elektrolyt in einer Batterie, als Biokatalysatoren bzw. als Lösungsmittel bei organischen Synthesen und als Wärmeträgermedien für thermodynamische Anwendungen. Eine der wichtigsten Anwendung für ionische Flüssigkeiten ist ihre Verwendungen als Lösungsmittel bei der galvanischen Abscheidung. Mithilfe von ionischen Flüssigkeiten statt traditioneller Lösungsmittel (z.B. Wasser) ist eine elektrochemische Abscheidung von reaktiven Metallen, Halbmetallen, Legierungen, chemischen Verbindungen usw. möglich. Vor der Verwendung von ionischen Flüssigkeiten erfolgte die elektrochemische Abscheidung in geschmolzenen Salzen, z.B. KCl-NaCl, KF-NaCl oder man musste die Metalle durch Schmieden unter strengen Bedingungen (hohe Temperatur, hoher Druck usw.) herstellen. Ionische Flüssigkeiten bieten ein neues Verfahren, indem die elektrochemische Abscheidung vereinfacht werden kann. Sie sind interessant für die Material-Synthese.

Eisen ist ein bekanntes weichmagnetisches Material. Seine magnetischen Eigenschaften sind in zahlreichen Untersuchungen bereits ausführlich charakterisiert <sup>[1]</sup>. In unserem Leben wird Eisen häufig in elektrischen Geräten verwendet und ist dabei auch mit unterschiedlichen Metallen (Aluminium, Nickel usw.) oder Halbmetallen (Silizium, Germanium usw.) legiert, um die unterschiedlichen Eigenschaften zu optimieren. Weichmagnetische Materialien mittels ionischer Flüssigkeiten zu synthetisieren, wäre eine interessante Alternative zur konventionellen Herstellung. Der Elementgehalt in der Legierung spielt eine große Rolle für die magnetischen Eigenschaften. Die Legierung von Eisen mit mehreren Elementen durch elektrochemische Abscheidung in ionischen Flüssigkeiten ist daher eine interessante Möglichkeit, Eisen für verschiedene Anwendungen herzustellen. Im Rahmen dieser Arbeit soll versucht werden, Eisen aus einer ionischen Flüssigkeit abzuscheiden. Nach der Synthese sind das Aussehen der Oberfläche, die Strukturen des Kristalls bzw. die magnetischen Eigenschaften zu untersuchen. Ein anderer Aspekt ist die Partikelgröße der hergestellten Materialien. In weiteren Versuchen sollen Legierungen von Eisen mit Aluminium bzw. Silizium synthetisiert werden. Zusätzlich soll eine Legierung aus Eisen, Aluminium und Silizium aus einer ionischen Flüssigkeit elektrochemisch gewonnen werden. In Anschluss daran sollen die magnetischen Eigenschaften der hergestellten Materialien mittel Hysteresemesssystem analysiert werden. Jedes Abscheideprodukt wird mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM), energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX-Spektroskopie) und Röntgendiffraktometrie (XRD) analysiert.



## 2. Einleitung

### 2.1. Ionische Flüssigkeit

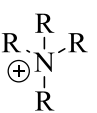

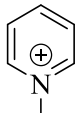
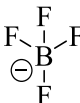
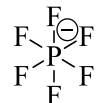
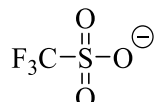
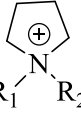
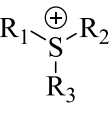
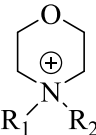
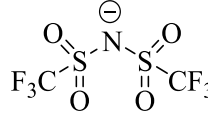
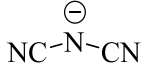
#### 2.1.1. Geschichte der ionischen Flüssigkeiten

Eine ionische Flüssigkeit ist ein organisches Salz. Sie besteht ausschließlich aus Ionen und weist oft einen Schmelzpunkt unterhalb von 100 °C auf <sup>[2]</sup>. Ethylammoniumnitrit, das erste flüssige Salz mit einem niedrigen Schmelzpunkt von 12 °C, wurde von P. C. Ray und J. N. Rakshit im Jahre 1911 aus der Reaktion mit Aminhydrochlorid und Silbernitrit, Ethylammoniumnitrat von Paul Walden im Jahre 1914 aus der Neutralisation von Ethylamin mit konzentrierter Salpetersäure synthetisiert <sup>[3]</sup>. Diese flüssigen Salze sind die ersten bekannten ionischen Flüssigkeiten, aber die elektrochemischen Eigenschaften wurden damals noch nicht analysiert. Im Jahre 1948 wurden Mischungen aus 1-Ethylpyridiniumhalogeniden und Aluminiumchlorid als ionische Flüssigkeit für die Abscheidung von Aluminium erstmals verwendet <sup>[4]</sup>, danach wurden ionische Flüssigkeiten mit Chloraluminat-Ionen verwendet und weiterentwickelt. In den 1970er und 1980er wurden von Osteryoung und der Hussey-Arbeitsgruppe ionische Flüssigkeiten aus der Mischung von 1-Butylpyridiniumchlorid oder 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid mit Aluminiumchlorid für elektrochemische Anwendungen verwendet <sup>[5-9]</sup>. Diese ionischen Flüssigkeiten nennt man häufig ionische Flüssigkeiten der ersten Generation. Diese ionischen Flüssigkeiten sind wasserempfindlich aufgrund der hygroskopischen Eigenschaft von Aluminiumchlorid. Zur Synthese und Verwendung dieser ionischen Flüssigkeit muss die Umgebung trocken sein. Nach 10 Jahren Entwicklung kam die zweite Generation ionischer Flüssigkeiten. Im Jahre 1992 wurden die wasser- und luftstabilen ionischen Flüssigkeiten basierend auf dem Kation 1-Ethyl-3-methylimidazolium bzw. 1-Butyl-3-methylimidazolium mit perfluoriertem Anion (Tetrafluorborat bzw. Hexafluorophosphat) synthetisiert <sup>[3-4]</sup>. Die physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften und die Anwendungen dieser fluorhaltigen ionischen Flüssigkeiten wurden seitdem erforscht <sup>[10-14]</sup>. Der Begriff der ionischen Flüssigkeit für solche Salze kam erstmals auf. Während der Entwicklung wurden die Nachteile der fluorhaltigen ionischen Flüssigkeiten deutlich. Durch Hydrolyse an der feuchten Luft für längere Zeit und Thermolyse bei ca. 200 °C kann Tetrafluorborat oder Hexafluorophosphat zerstört werden, gleichzeitig entstehen giftige Gase, wie Fluorwasserstoff und Phosphoroxidfluorid <sup>[14-16]</sup>. Aus den vorgenannten Gründen wurden wasserstabile ionische Flüssigkeiten der dritten Generation entwickelt. Sie basieren auf den Kationen von Imidazolium bzw. Pyridinium mit hydrophoben, thermostabilen Anionen, wie Triflat und Bis(trifluormethylsulfonyl)imid. Ihre physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften konnten mittels unterschiedlicher Verfahren analysiert und charakterisiert werden <sup>[17-20]</sup>. Inzwischen gibt es ionische Flüssigkeiten der vierten Generation. Für die unterschiedlichen Anwendungen können die funktionalisierten organischen Kationen (Morpholinium, Imidazolium- und Pyrrolidinium-Derivate) mit hydrophoben, thermostabilen Anionen kombiniert werden.

### 2.1.2. Komponenten der ionischen Flüssigkeiten

Die meisten ionischen Flüssigkeiten bestehen aus organischem Kation und anorganischem oder organischem Anion. Zur Darstellung der ionischen Flüssigkeit können die wichtigen Kationen, z.B. Imidazolium, Pyridinium, Ammonium, Pyrrolidinium, Sulfonium, Morpholinium usw. und die wichtigen Anionen, z.B. Halogenide, fluorierte Borate ( $[\text{BF}_4]^-$ ) und Phosphate ( $[\text{PF}_6]^-$ ), Triflat ( $[\text{TfO}]^-$ ), Bis(trifluormethylsulfonyl)imid ( $[\text{TFSI}]^-$ ), Dicyanamid ( $[\text{DCA}]^-$ ) usw. miteinander kombiniert werden. Tabelle 2.1 zeigt die Strukturen häufig verwendeter Kationen und Anionen <sup>[21]</sup>.

Tab. 2.1: Beispiele häufig verwendeter Kationen und Anionen

Kation			Anion		
			$\text{Cl}^\ominus$ Chlorid	$\text{Br}^\ominus$ Bromid	$\text{I}^\ominus$ Iodid
Ammonium	Imidazolium	Pyridinium			
			Tetrafluorborat	Hexafluorophosphat	Triflat
					
Pyrrolidinium	Sulfonium	Morpholinium	Bis(trifluormethylsulfonyl)imid		Dicyanamid

### 2.1.3. Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten können als Lösungsmittel verwendet werden, weil sie vorteilhafte physikalische und chemische Eigenschaften besitzen, z.B. niedrigen Schmelzpunkt aufweisen, vernachlässigbaren Dampfdruck haben, thermostabil und nicht brennbar sind, gute Leitfähigkeit, ein hohes Lösevermögen und ein großes elektrochemisches Fenster besitzen.

#### 2.1.3.1. Thermostabilität

Laut Vereinbarung weisen ionische Flüssigkeiten einen Schmelzpunkt ( $T_m$ ) unter 100 °C auf. Bei Raumtemperatur (20-25 °C) sind die meisten ionischen Flüssigkeiten bereits flüssig und ihr Dampfdruck ist sehr niedrig, meistens vernachlässigbar <sup>[21]</sup>. Daher kann eine ionische Flüssigkeit unter Normaldruck als nichtflüchtige Flüssigkeit angesehen werden. Zur Verwendung der ionischen Flüssigkeit als nichtflüchtige Elektrolytlösung muss sie eine flüssige, thermostabile Phase im weiten Temperaturbereich zwischen dem Schmelzpunkt ( $T_m$ ) und dem Zersetzungspunkt ( $T_z$ ) haben. In Tabelle 2.2 ist der Temperaturbereich der ionischen Flüssigkeit aus 1-Ethyl-3-methylimidazolium ( $[\text{EMIM}]^+$ ) und 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium ( $[\text{Py}_{1,4}]^+$ ) mit verschiedenen Anionen zu sehen <sup>[14, 21-30]</sup>.

Tab. 2.2: Temperaturbereich ( $T_m$ ,  $T_z$ ) verschiedener ionischer Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeit		$T_m$ [°C]	$T_z$ [°C]	$\Delta T$ [°C]
Kation	Anion			
[EMIM] <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	89	285	196
	[TfO] <sup>-</sup>	16	440	424
	[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	15	445	430
	[TFSI] <sup>-</sup>	-3	455	458
[Py <sub>1,4</sub> ] <sup>+</sup>	[TfO] <sup>-</sup>	3	340	336
	[TFSI] <sup>-</sup>	-15	451	466
	[DCA] <sup>-</sup>	-50	≈ 250	300

Der Schmelzpunkt ( $T_m$ ) und der Zersetzungspunkt ( $T_z$ ) können mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) und Thermogravimetrischer Analyse (TGA) bestimmt werden. Die Ergebnisse dieser Messmethode zeigen, dass Kation und Anion eine wichtige Rolle für den Schmelzpunkt ( $T_m$ ) und den Zersetzungspunkt ( $T_z$ ), und daher für die thermische Stabilität der ionischen Flüssigkeit spielen. Den niedrigen Schmelzpunkt können das asymmetrische organische Kation, die Seitenkettenlänge des Kations, die Struktur des anorganischen oder organischen Anions und der große Ionenradius hervorrufen. Die thermische Stabilität ist abhängig von der Bindungsstärke der Kohlenstoffatom-Heteroatom-Bindung (C-N, C-O) und der Heteroatom-Wasserstoff-Bindung (N-H, O-H, S-H) in dem Molekül des Kations oder des Anions. Aber in der Praxis können ionische Flüssigkeiten nur für kurze Zeit (wenige Sekunden bis Minuten) bei relativ hohen Temperaturen bis zu 450 °C thermisch stabil bleiben [11, 14-24].

### 2.1.3.2. Dichte

Die Dichten der meisten ionischen Flüssigkeiten liegen zwischen 1,2 g/cm<sup>3</sup> und 2,4 g/cm<sup>3</sup> bei 20 °C [39]. Die Alkyl-Seitenkette des Kations, der Anionen-Radius und die Temperatur haben einen Einfluss auf die Dichte der ionischen Flüssigkeit [28, 33-36].

### 2.1.3.3. Viskosität

Die Viskosität ist ebenfalls eine wichtige Eigenschaft von ionischen Flüssigkeiten. Sie hat einen Einfluss auf die Bewegung der Ionen und der Moleküle. Je größer die Viskosität ist, desto schwieriger kann der Stoff wandern. Im umgekehrten Fall kann sich der Stoff in der ionischen Flüssigkeit leichter bewegen. Die Viskosität wird in dynamische Viskosität ( $\eta$ ) und kinematische Viskosität ( $\nu$ ) unterschieden. Die dynamische Viskosität ist das hauptsächliche Maß für die ionische Flüssigkeit. Typische Werte für ionische Flüssigkeiten liegen zwischen 20 mPa·s und 500 mPa·s. Sie wird wesentlich von der Neigung zur Wasserstoffbrückenbindung und durch die Stärke der Van-der-Waals-Wechselwirkungen bestimmt

<sup>[21, 30]</sup>. Das Kation, das Anion und die Temperatur beeinflussen die dynamische Viskosität der ionischen Flüssigkeit sehr stark. In Tabelle 2.3 sind die Viskositäten von ionischen Flüssigkeiten mit 1-Butyl-3-methylimidazolium ([BMIM]<sup>+</sup>) und Bis(trifluormethylsulfonyl)imid ([TFSI]<sup>-</sup>), Trifluoracetat ([TFA]<sup>-</sup>), Tetrafluorborat ([BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>), Hexafluorophosphat ([PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>), bzw. [EMIM]<sup>+</sup>, 1-Propyl-3-methylimidazolium ([P<sub>3</sub>MIM]<sup>+</sup>), 1-Butyl-3-methylimidazolium ([BMIM]<sup>+</sup>), 1-Pentyl-3-methylimidazolium ([P<sub>5</sub>MIM]<sup>+</sup>) und [TFSI]<sup>-</sup> bzw. üblicher Lösungsmittel aufgelistet <sup>[18, 22, 28, 31, 33, 37-39]</sup>.

Tab. 2.3: Die dynamische Viskosität  $\eta$  bei 20 °C

[BMIM] <sup>+</sup>		[TFSI] <sup>-</sup>		Übliches Lösungsmittel	
Anion	$\eta$ [mPa·s]	Kation	$\eta$ [mPa·s]	Lösungsmittel	$\eta$ [mPa·s]
[TFSI] <sup>-</sup>	52	[EMIM] <sup>+</sup>	33	Wasser	1,01
[TFA] <sup>-</sup>	73	[P <sub>3</sub> MIM] <sup>+</sup>	47	Methanol	0,54
[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	92	[BMIM] <sup>+</sup>	52	Aceton	0,31
[PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	289	[P <sub>5</sub> MIM] <sup>+</sup>	63	n-Hexan	0,29

Die Wechselwirkung der Wasserstoffbrückenbindung führt zur unterschiedlichen Viskosität der ionischen Flüssigkeit. Je stärker die Wechselwirkung der Wasserstoffbrückenbindung ist, umso höher ist die Viskosität der ionischen Flüssigkeit. Die Wechselwirkung von Hexafluorophosphat, Tetrafluorborat mit Wasserstoff (F-H) ist stärker als von Trifluoracetat mit Wasserstoff (O-H). Mit der zunehmenden Länge der Alkyl-Seitenkette am Kation steigt seine Dichte an, Ethyl < Propyl < Butyl < Pentyl < Hexyl usw. Neben der intermolekularen Wechselwirkung beeinflusst noch die Temperatur die Viskosität der ionischen Flüssigkeit. Beim Erhitzen reduziert sich ihre Viskosität <sup>[40, 41]</sup>.

Tab. 2.4: Viskosität ionischer Flüssigkeiten mit [BMIM]-Kation

T [°C]	$\eta$ [mPa·s]		
	[BMIM] <sup>+</sup> [PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	[BMIM] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	[BMIM] <sup>+</sup> [TFSI] <sup>-</sup>
20	375,9	109,2	59,8
60	60,3	24,9	16,2
100	14,0	7,4	5,1

#### 2.1.3.4. Die elektrochemischen Eigenschaften

Die hauptsächlichen elektrochemischen Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten sind die elektrische Leitfähigkeit und die elektrochemische Stabilität (das elektrochemische Fenster). Ionische Flüssigkeiten bestehen aus Ionen, wodurch die elektrischen Ladungen in der ionischen Flüssigkeit mit dem elektrischen Strom transportiert werden können. Dies ist notwendig für die Anwendung als Elektrolyt. Der typische Wert liegt zwischen 0,2 mS·cm<sup>-1</sup> und 20 mS·cm<sup>-1</sup> bei 20 °C <sup>[39]</sup>. Die elektrische Leitfähigkeit

hängt von der Ionenbeweglichkeit ab. Das bedeutet, dass die Viskosität, die Temperatur, die Ionengröße und die Wechselwirkung zwischen den Ionen einen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit haben.

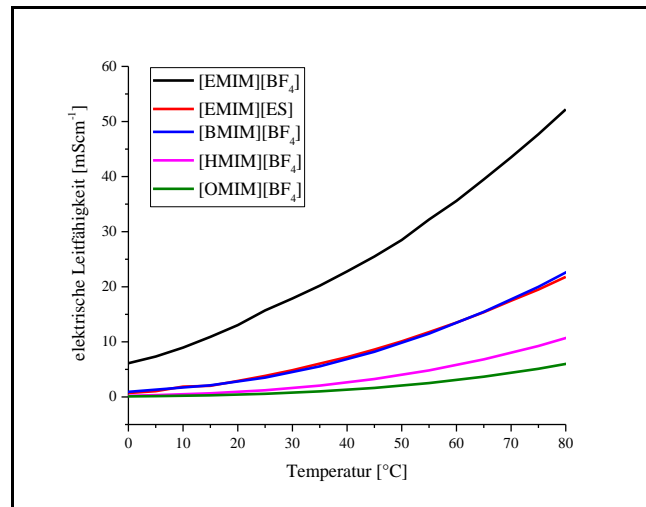


Abb. 2.1: Die elektrische Leitfähigkeit von verschiedenen ionischen Flüssigkeiten <sup>[39–42]</sup>

Mit steigender Temperatur nimmt die elektrische Leitfähigkeit grundsätzlich zu, die Viskosität nimmt ab. Je kleiner die Ionengröße ist, desto höher ist die elektrische Leitfähigkeit.

Das elektrochemische Fenster wird auch als elektrochemische Stabilität bezeichnet und beschreibt den stabilen Potentialbereich beim elektrochemischen Prozess. Wasser als traditionelles Lösungsmittel hat ein schmales elektrochemisches Fenster von 1,2 V <sup>[23]</sup>. In der wässrigen Lösung können nur die nicht reaktiven Elemente, z.B. Kupfer, Silber, Platin durch das elektrochemische Verfahren abgeschieden werden. Bei ionischen Flüssigkeiten kann das elektrochemische Fenster eine Breite von 4 V bis 6 V <sup>[43, 44]</sup> besitzen. Es spielt eine wichtige Rolle für die elektrochemische Abscheidung von Metallen, Halbleitern, Legierungen und leitfähigen Polymeren <sup>[45]</sup>.

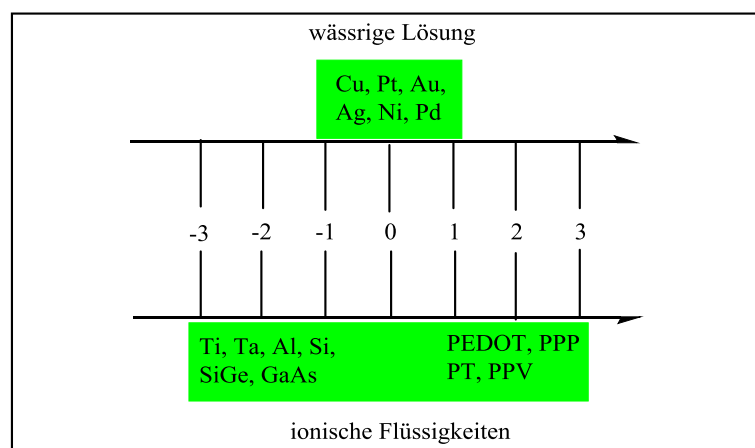


Abb. 2.2: Schematischer Vergleich der elektrochemischen Fenster (grün markiert) von wässrigen Lösungen und ionischen Flüssigkeiten

Die Abb. 2.2 zeigt, dass Metalle wie Kupfer, Platin, Gold zwischen -1 V und 1 V in der wässrigen Lösung abgeschieden werden können. Ionische Flüssigkeiten haben ein größeres elektrochemisches Fenster zur Abscheidung. Mithilfe ionischer Flüssigkeiten können reaktive Metalle wie Aluminium, Titan, Tantal, Halbmetalle wie Silizium und Germanium bzw. Legierungen wie Silizium-Germanium und Gallium-Arsen zwischen -1 V und -3 V abgeschieden werden. Leitfähige Polymere wie Polyphenylen (PPP), Polythiophen (PT) und Poly(3,4-ethylendioxythiophen) (PEDOT) können zwischen 1 V und 3 V hergestellt werden.

#### 2.1.3.5. Toxikologie

Aufgrund des geringen Dampfdrucks, der hohen thermischen Stabilität und der faktischen Unbrennbarkeit haben ionische Flüssigkeiten nur ein kleines Risiko der Luftverschmutzung. Viele ionische Flüssigkeiten sind gut mischbar mit Wasser und daher potentiell toxisch in Wasser. Stepnowski *et al.* haben die Toxizität von Alkylimidazolium- mit Halogenid-Ionen im Aquasystem untersucht <sup>[46]</sup>, diese ionischen Flüssigkeiten können zur Hemmung des Algenwachstums führen. Außerdem weisen ILs mit längeren Alkylketten eine größere Cytotoxizität und Inhibition der Aktivität von Enzymen auf <sup>[47]</sup>. Die Toxizität der verschiedenen ionischen Flüssigkeiten (Pyridinium- oder Pyrrolidinium-Kationen) wird weiter untersucht, um neue ionische Flüssigkeiten zu finden, die sauber, effizient und ungiftig sind <sup>[48]</sup>.

#### 2.1.4. Anwendungen

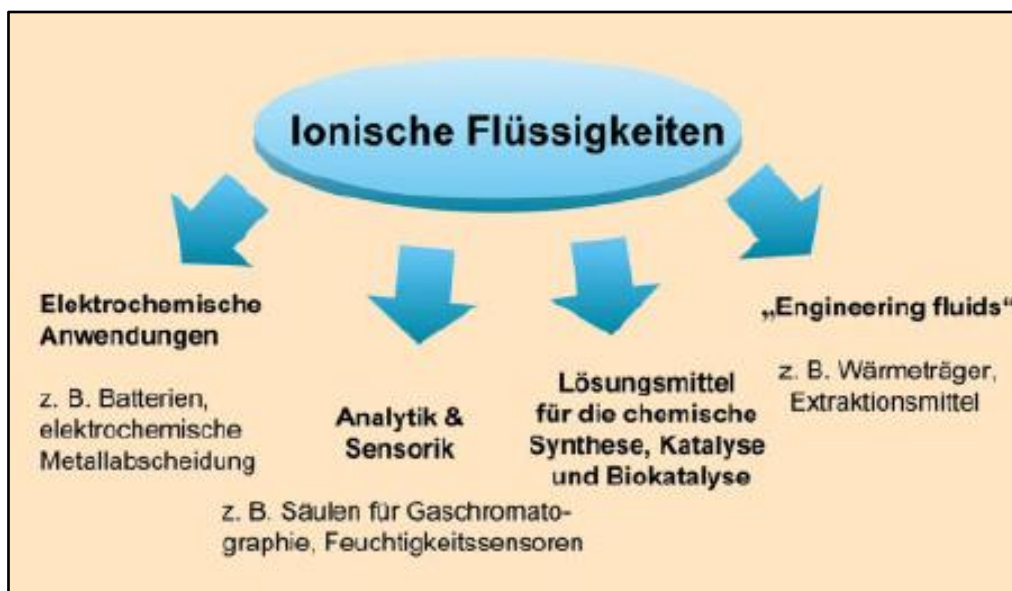


Abb. 2.3: Die Anwendungen ionischer Flüssigkeiten <sup>[49]</sup>

Heutzutage werden ionische Flüssigkeiten in verschiedenen Gebieten angewendet <sup>[49-55]</sup>, z.B. in der Batterieforschung, als Biokatalysatoren und Lösungsmittel bei der Synthese organischer Substanzen und

Polymere, als Wärmeträgermedien für thermodynamische Anwendungen, bei elektrochemischen Abscheidungen von Metallen, Halbmetallen bzw. Legierungen und in der Plasmaelektrochemie.

## 2.2. Nanoskalierte metallische Materialien

Nanomaterialien sind Materialien, deren Hauptbestandteile in mindestens einer Dimension eine Größe im Nanobereich zwischen 1 nm und 100 nm liegen. Liegt die Größe des Objekts in nur einer Dimension im Nanobereich, dann bezeichnet man es als Nanoplättchen oder Nanoschicht. Wenn das Objekt mit zwei Dimensionen im Nanobereich liegt, heißt es Nanoröhrchen oder (*engl. Nanotube*). Objekte, die in allen drei Dimensionen nanoskalig sind, werden Nanopartikel genannt <sup>[56]</sup>. Nanopartikel sind in der Natur vorhanden oder können durch Nanotechnologie-Methoden hergestellt werden <sup>[57]</sup>.

Tab. 2.5: Beispiele der natürlichen Materialien im Mikro- und Nanobereich <sup>[58]</sup>

Mikro		Nano	
Neuron	200 $\mu\text{m}$	Virus	10-150 nm
Haar	60 $\mu\text{m}$	C <sub>60</sub>	1 nm
Rote Blutkörperchen	7 $\mu\text{m}$	Atom	0,1 nm

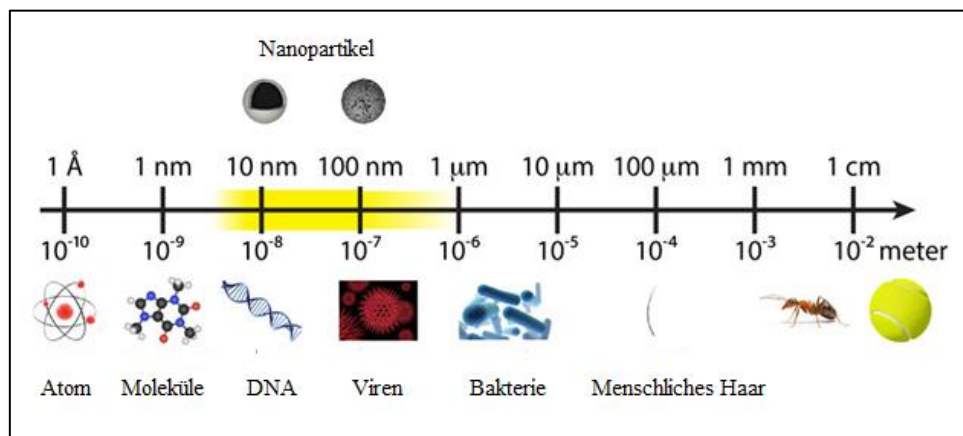


Abb. 2.4: Die Größe von verschiedenen Substanzen <sup>[59]</sup>

Metalle gehören zu den am häufigsten verwendeten Substanzen in unserem Leben. Fast alle verwendeten metallischen Materialien sind kristallin. Nanokristalline Metalle, deren Korngröße des einzelnen metallischen Kristalls unter 100 nm vorliegt, besitzen im Gegensatz zu herkömmlichen metallischen Materialien besondere physikalische und chemische Eigenschaften. Die Härte, Zug-, Druck- und Bruchfestigkeit nimmt mit der abnehmenden Korngröße des metallischen Materials zu. Die magnetischen Eigenschaften hängt von der Größe des Kristallits ab, z.B. in den Magnetwerkstoffen von Eisen und Cobalt steigt die Koerzitivfeldstärke mit der abnehmenden Kristallitgröße an. Bei der Magnetisierung können diese eisen- oder kobalthaltigen Materialien den Magnetismus längere Zeit beibehalten <sup>[60-62]</sup>. Andere Beispiele sind Münzmetalle. Sie sind im normalen Zustand nicht magnetisch,

aber wenn die Partikel im Nanobereich sind, resultieren magnetische Eigenschaften. Nanokristalline Metalle besitzen eine sehr hohe Reaktivität, z.B. Nano-Eisen ist selbstentzündlich. Andererseits werden die Metalle als Katalysator verwendet, z.B. Eisen, Platin, Kupfer. Im Nanobereich bieten die Metalle eine gute katalytische Wirkung.

Tab. 2.6: Unterschiede der Eigenschaft des Metalls zwischen Nanobereich und Normalbereich

	Normal	Nano
Gold <sup>[62]</sup>	goldgelb; T <sub>m</sub> : 1336 K; leitfähig; keine magnetische Eigenschaft	rot; T <sub>m</sub> : 930 K; isolierend; stark magnetisch; gute katalytische Wirkung
Kupfer <sup>[63,64]</sup>	lachsrosa; unregelmäßige Form; chemisch inaktiv; gewöhnliche katalytische Wirkung	schwarz; poröse Form; chemisch aktiv; gute katalytische Wirkung; gut verformbar
Eisen <sup>[65]</sup>	metallische, glänzende Oberfläche; hart; T <sub>m</sub> : 1811 K; gewöhnliche katalytische Wirkung; ungleichmäßige Korrosionsresistenz;	schwarze, glänzende Oberfläche; sehr hart; gute katalytische Wirkung; T <sub>m</sub> : 570 K; selbstentzündlich; gleichmäßige Korrosions-resistenz;

Metallische Partikel im Nanobereich haben hohe Bedeutung für die Materialforschung. Tab. 2.6 zeigt den Unterschied der Eigenschaften zwischen normalen und Nanopartikeln. Zahlreiche unterschiedliche Untersuchungen zeigen, dass die Korngröße des metallischen Kristalls Einfluss auf Aussehen, Oberfläche, Härte, Magnetismus, Zugfestigkeit, die katalytische Aktivität, Bandlücke, Korrosionsresistenz und die Anwendungen hat <sup>[60-68]</sup>.

Während der technischen Entwicklung können nanokristalline Metalle synthetisch hergestellt werden. Aufgrund der Synthese-Richtung kann das nanokristalline Metall in zwei verschiedenen Verfahren (*Bottom-Up*- bzw. *Top-Down*-Strategie) hergestellt werden.

Tab. 2.7: Herstellungsverfahren des nanokristallinen Metalls <sup>[67]</sup>

<i>Bottom-Up</i> -Strategie	<i>Top-Down</i> -Strategie
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elektrochemische Verfahren (Sputtern, Plasma, Abscheidung)</li> <li>• Chemische Reduktion</li> <li>• Sonochemische Methode</li> <li>• Mikroemulsion</li> </ul> usw.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Impuls</li> <li>• Laser-Abtrag</li> <li>• Kugelmahlen</li> </ul> usw.

Die elektrochemische Methode ist eines der Verfahren zur Herstellung von nanokristallinen Metallen. Diese Methode ist ein flexibler und kontrollierbarer Prozess. Dabei entstehen wenige Verschmutzungen und saubere, reine nanokristalline Metalle. Durch Optimierung der elektrochemischen Methode können



die Größe, die Morphologie und das Wachstum der metallischen Partikel gesteuert werden. Nach der Synthese des nanokristallinen Metalls werden seine Eigenschaften mittels der unterschiedlichen Methoden charakterisiert, z.B. Rastertunnelmikroskop, Rasterkraftmikroskop, Rastelektronen-Mikroskop, Thermogravimetrische Analyse, Magnetische Messung.

## 2.3. Weichmagnetische Materialien

### 2.3.1. Einführung der weichmagnetischen Materialien

Ein magnetisches Material ist ein Material, das im äußeren Magnetfeld magnetisiert werden kann. Nach den magnetischen Eigenschaften, z.B. Magnetisierbarkeit, Koerzitivkraft, Remanenz, werden weichmagnetische und hartmagnetische Materialien unterschieden. Ein hartmagnetisches Material ist schwer umzumagnetisieren (große Koerzitivkraft) und besitzt eine hohe Restmagnetisierung bei Abschalten des äußeren Feldes (große Remanenz). Ein weichmagnetisches Material ist ein ferromagnetisches Material, das in einem schwachen Magnetfeld leicht magnetisiert, ummagnetisiert (kleine Koerzitivkraft) und entmagnetisiert werden kann. Die Koerzitivkraft ( $H_c$ ), die Sättigungsmagnetisierung und die Remanenz sind wichtige Kriterien zum Vergleich zwischen den weich- und hartmagnetischen Materialien. In Abb. 2.5 ist der Unterschied der Hysteresekurve von zwei typischen Materialien gezeigt <sup>[69,70]</sup>.

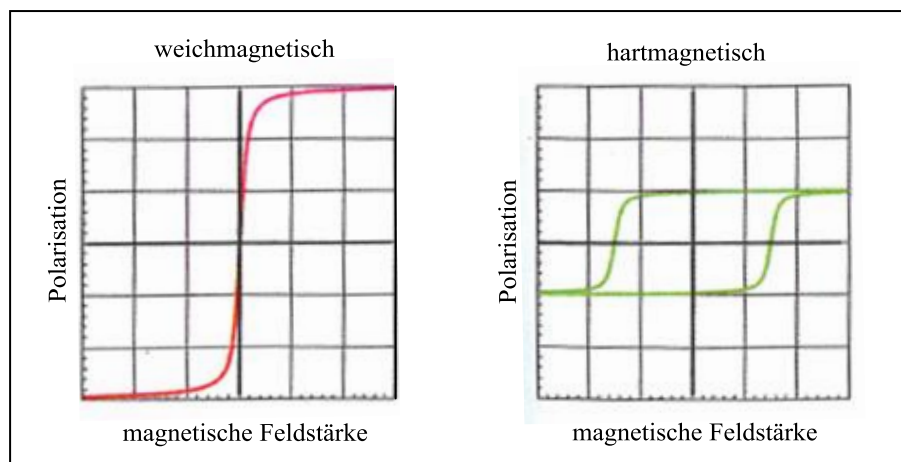


Abb. 2.5: Hysteresekurve des weich- und hartmagnetischen Materials <sup>[71]</sup>

Das weichmagnetische Material (rote Hysteresekurve) weist eine Koerzitivkraft kleiner als 1000 A/m auf und besitzt eine hohe Sättigungsmagnetisierung. Im Gegensatz dazu besitzt hartmagnetisches Material (grüne Hysteresekurve) eine Koerzitivkraft größer als 1000 A/m, eine niedrige Sättigungsmagnetisierung und große Remanenz.

Eisen ist ein sehr gebräuchliches Material. Vor der Herstellung eisenhaltiger Legierungen wurde Eisen als weichmagnetisches Material verwendet. Im 19. Jahrhundert war das weichmagnetische Material für die Entwicklungen und die Anwendungen in der Industrie sehr wichtig. Im Jahre 1900 hatten Hadfield, Barrett und Brown versucht, 2 Gewichtsprozent Silizium im magnetischen Stahl einzusetzen, damit die

Permeabilität erhöht und der Energieverlust reduziert wurde. Aber der Herstellungsprozess des weichmagnetischen Materials (Eisen-Silizium-Legierung) war nicht kontrollierbar und sehr teuer, damit konnte dieses Material nicht verwendet werden. Nach 20 Jahren Entwicklung des metallurgischen Prozesses konnten Eisen-Silizium-Legierungen schrittweise kontrolliert und kostengünstig produziert werden. Dieses siliziumhaltige weichmagnetische Material besitzt sehr gute Eigenschaften für den Einsatz in elektrischen Transformatoren. In den Jahren 1915-1923 wurde von G. W. Elmen das Telefon erfunden. Im Telefon wurde das neue weichmagnetische Material (Eisen-Nickel-Legierung mit 78 Gew.% Nickel) eingesetzt. Das amorphe weichmagnetische Material wurde im Jahre 1967 zufällig entdeckt. Jetzt werden die weichmagnetischen Materialien von einzelnen Metallen (Eisen, Nickel und Kobalt) und von Legierungen durch unterschiedliche Verfahren (metallurgisch, elektrochemisch) produziert und ihre magnetischen Eigenschaften untersucht <sup>[72]</sup>.

Abb. 2.6 zeigt die Komponenten des magnetischen Materials. Das weichmagnetische Material besteht aus einem Übergangsmetall (Eisen, Kobalt, Nickel), einigen Metallen aus der Lanthanoiden-Reihe und den folgenden Legierungen:

- Kombination mit den weichmagnetischen Elementen (Eisen-Kobalt-, Eisen-Nickel-Legierung usw.)
- Legierung mit Halbmetall (Eisen-Silizium-, Eisen-Kohlenstoff-, Kobalt-Silizium-Legierung usw.)
- Legierung mit Übergangsmetall (Eisen-Titan-, Eisen-Zirkonium-, Kobalt-Niob-Legierung usw.)
- Legierung mit mehreren Elementen (Eisen-Silizium-Aluminium, Eisen-Silizium-Bor usw.)

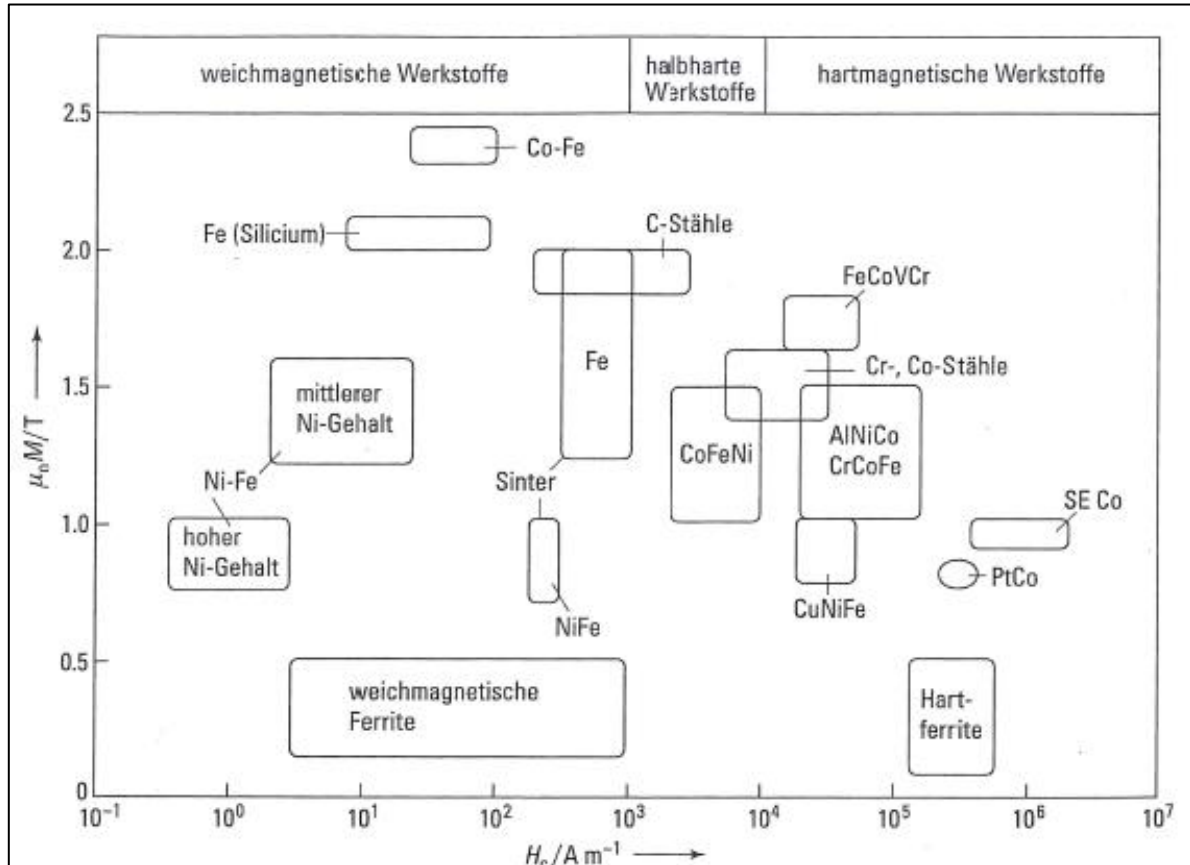


Abb. 2.6: Schematische Darstellung der weich- und hartmagnetischen Werkstoffe <sup>[73]</sup>

Die Mikrostruktur der weichmagnetischen Materialien kann in kristalline, nanokristalline und amorphe Werkstoffe unterteilt werden.

Diese Materialien besitzen eine leichte Magnetisierbarkeit, ferromagnetische Eigenschaft unterhalb der charakteristischen Curie-Temperatur ( $T_c$ ), eine hohe Permeabilität, eine hohe Suszeptibilität ( $\chi_m > 1$ ) bei der Magnetisierung im schwachen angelegten Magnetfeld, eine kleine Koerzitivkraft (unter 1000 A/m) bei der Ummagnetisierung und Entmagnetisierung, und einen niedrigen Energieverlust im kompletten Magnetisierungsprozess.

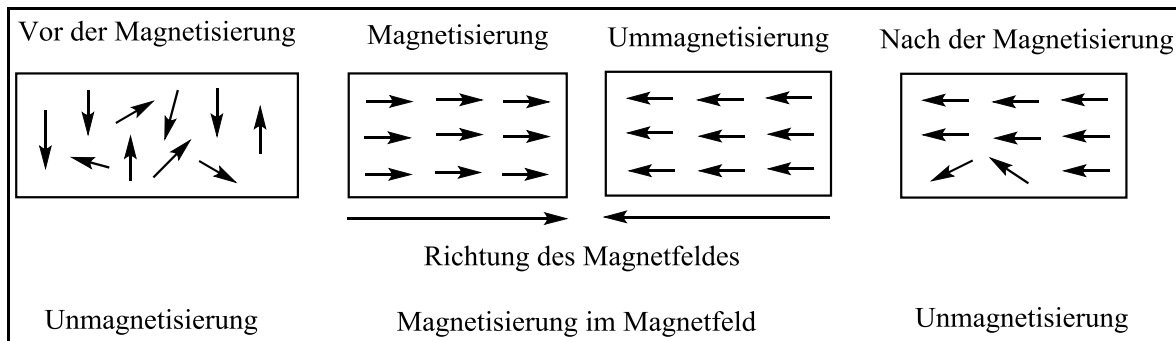


Abb. 2.7: Die schematische Darstellung des weichmagnetischen Materials im schwachen Magnetfeld

Aufgrund dieser spezifischen magnetischen Eigenschaften können weichmagnetische Materialien in den folgenden elektrischen Maschinen für Energieerzeugung, Energieverteilung, Steuerung, Schaltung, Schutz und Stromversorgung u.a. verwendet werden <sup>[69-74]</sup>.

- Motoren, Generatoren
- Elektrische Transformatoren, Wandler
- Magnetverstärker, Magnetschalter
- Spule
- Solarzellen
- Relais
- Tonkopf
- Fehlerstromschutzschalter
- Induktiver Sensor in der Messtechnik
- Schnittstellenüberträger, Funkentstördrosseln und Datenleitungsdrosseln in der Telekommunikationstechnik

Weichmagnetische Materialien sind heute ein immer wichtigeres Industrieprodukt. In der Materialwirtschaft wurden rund 20 Milliarden Euro im Jahre 2015 für die Produktion, die Forschung und Charakterisierung ausgegeben, und die jährliche Wachstumsrate beträgt ca. 5% <sup>[72]</sup>.

### 2.3.2. Die eisenhaltigen weichmagnetischen Materialien

Heutzutage haben eisenhaltige weichmagnetische Materialien große und wichtige Bedeutungen in unserem Leben. Eisen gehört zu den wichtigsten Gebrauchsmetallen und es ist neben Nickel ein Hauptbestandteil der weichmagnetischen Materialien. Diese weichmagnetischen Materialien besitzen eine hohe magnetische Induktion, hohe Permeabilität, geringe Energieverluste während der Magnetisierungs- und Entmagnetisierungszyklen und werden als Kernwerkstoff in elektrischen Transformatoren eingesetzt <sup>[75]</sup>. Der Wirkungsgrad und die Energieverluste haben eine wichtige Bedeutung für die Verwendung im Transformator. Zur Optimierung des Wirkungsgrades (über 99,5%) und zur Verminderung des Energieverlusts bei der Magnetisierung kann Eisenblech mit Aluminium und Silizium legiert werden. Durch Zugabe von Silizium führt der steigende elektrische Widerstand zur Abnahme der Energieverluste bei der Magnetisierung. Wenn der Siliziumgehalt 6-7 Gew.% (ca. 10-11 Atom%) in der Legierung ist, gibt es keine Magnetostriktion, damit verändert sich die Gestalt des Materials während der Magnetisierungs- und Entmagnetisierungszyklen nicht. Aluminium hat eine gute elektrische und thermische Leitfähigkeit und Oxidationsbeständigkeit wegen der Oxidationsschicht ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht). Durch Zugabe von Aluminium im Eisen-Blech kann die Härte und die Korrosionsresistenz verbessert werden. Bei einem Aluminiumgehalt von 12 Gew.% (ca. 20 Atom%) hat die Legierung keine Kristall-Anisotropie <sup>[76]</sup>. Diese Eisen-Silizium-Aluminium-Legierung (FeSiAl-Legierung) ist ein typisches weichmagnetisches Material und eignet sich für den Transformator, weil es eine kleine Koerzitivkraft und eine hohe, konstante Permeabilität bis zu 100 MHz im Magnetisierungsprozess besitzt <sup>[77]</sup>. Allerdings ist die Eisen-Silizium-Aluminium-Legierung spröde. Zur Verbesserung der Härte wird die Eisen-Silizium-Aluminium-Legierung in Mikro- oder im Nanobereich synthetisiert.

Durch eine metallurgische Methode (Schmelze, Schleifen, Schmieden, Pressen) kann eine pulverförmige oder flockenartige Eisen-Silizium-Aluminium-Legierung in der Industrie produziert werden <sup>[78]</sup>. In einem geschmolzenen Salz kann eine Eisen-basierte Legierung (Eisen-Nickel, Eisen-Dysprosium) durch elektrochemische Abscheidung hergestellt werden <sup>[79, 80, 81]</sup>. Aber die Abscheidung der Eisen-Silizium-Aluminium-Legierung durch dieses Verfahren ist kompliziert. Die Auswahl des geschmolzenen Salzes und des Elektrolyts sind notwendig, weil das elektrochemische Fenster, der Schmelzpunkt und die thermische Stabilität des Salzes als Faktor berücksichtigt werden müssen. Eine dritte Möglichkeit ist, die Eisen-Silizium-Aluminium-Legierung in der ionischen Flüssigkeit durch elektrochemische Abscheidung zu synthetisieren. Die Vorteile sind, dass ionische Flüssigkeiten eine gute thermische Stabilität, eine gute elektrische Leitfähigkeit, ein breites elektrochemisches Fenster und einen geringen Dampfdruck besitzen. Mithilfe ionischer Flüssigkeiten können eisenhaltige weichmagnetische Materialien im Nanobereich hergestellt werden.

### 3. Theoretischer Teil

#### 3.1. Abscheidung von Aluminium aus einer ionischen Flüssigkeit

In der Industrie kann reines Aluminium durch den Hall-Héroult Prozess hergestellt werden <sup>[82]</sup>. In diesem industriellen Prozess wird die elektrochemische Abscheidung von Aluminium bei 950 °C in geschmolzenem Kryolith ( $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ ) durchgeführt. Seit einigen Jahren werden ionische Flüssigkeiten für die elektrochemische Abscheidung von Metallen verwendet. Die Abscheidung aus ionischen Flüssigkeiten bietet ein reines, mikro- oder nanokristallines Produkt, eine niedrige Arbeitstemperatur und damit einen niedrigen Energieverbrauch. Im Jahre 1948 wurden Mischungen aus 1-Ethylpyridiniumhalogeniden und Aluminiumchlorid für die Abscheidung von Aluminium erstmal verwendet <sup>[10]</sup>. In der Folgezeit war die Abscheidung von Aluminium aus Aluminiumchlorid in der halogenierten ionischen Flüssigkeit (n-Pyridiniumchlorid, Imidazoliumchlorid) mit dem molaren Mischungsverhältnis von 2:1 bei 40 °C erfolgreich <sup>[12-16, 83]</sup>. Mittels Massenspektroskopie, Infrarot/Raman-Spektroskopie und Kernspinresonanzspektroskopie wurde der Reaktionsmechanismus des Abscheidungsprozesses nachgewiesen: Zuerst bildet sich in der ionischen Flüssigkeit aus Aluminiumchlorid und Chloridanion der elektroaktive Haloaluminat-Komplex und anschließend erfolgt die Abscheidung von Aluminium <sup>[83]</sup>.

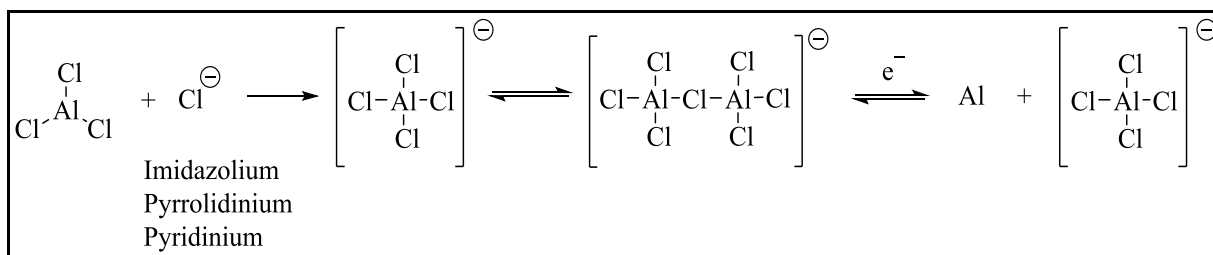


Abb. 3.1: Schematische Reaktionsabfolge bei der Aluminium-Abscheidung

Laut der bereits erhaltenen Ergebnisse kann Aluminium aus 1-Butyl-1-methylpyrrolidiniumchlorid ( $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}$ ) mit einer hohen Aluminiumchlorid-Konzentration abgeschieden werden <sup>[84]</sup>.

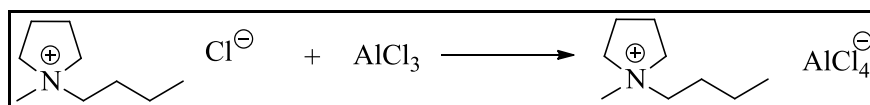


Abb. 3.2: Darstellung des Tetrachloroaluminat-Komplexes

Zur Entstehung des elektroaktiven Aluminium-Komplexes muss das Aluminiumsalz eine hohe Konzentration in der ionischen Flüssigkeit aufweisen. Weitere Untersuchung zeigten, dass Aluminium aus Aluminiumchlorid (mehr als 1,6 M) in Pyrrolidinium, Imidazolium oder Phosphonium mit TFSI-Anion bei ca. 80 °C abgeschieden werden kann, weil Aluminiumchlorid mit dem TFSI-Anion elektroaktive Komplexe ( $\text{AlCl}_2[\text{TFSI}]_2^-$ ,  $\text{AlCl}_3[\text{TFSI}]^-$ ) bilden kann <sup>[85, 86]</sup>. Der Aluminiumkern verbindet sich nicht nur mit dem Halogenid, sondern auch mit dem Sauerstoff vom Anion der ionischen

Flüssigkeit zum elektroaktiven Komplex. Daher können diese ionischen Flüssigkeiten mit dem sauerstoffhaltigen Anion für die Abscheidung von Aluminium verwendet werden.

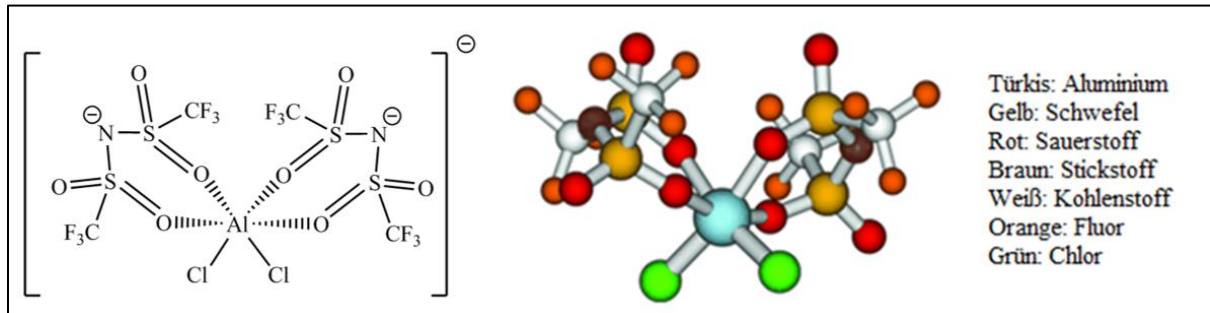


Abb. 3.3: 2D- und 3D-Struktur des  $\text{AlCl}_2[\text{TFSI}]_2$ -Komplexes <sup>[82]</sup>

Darauffolgend wird Aluminium aus Aluminiumchlorid (2,75 M) mit dem Anion von 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium trifluormethylsulfonat ( $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ ) <sup>[86]</sup> bei 100 °C abgeschieden. Das bedeutet, dass das Aluminiumchlorid mit dem Trifluormethylsulfonat-Anion den elektroaktiven Komplex bilden kann.

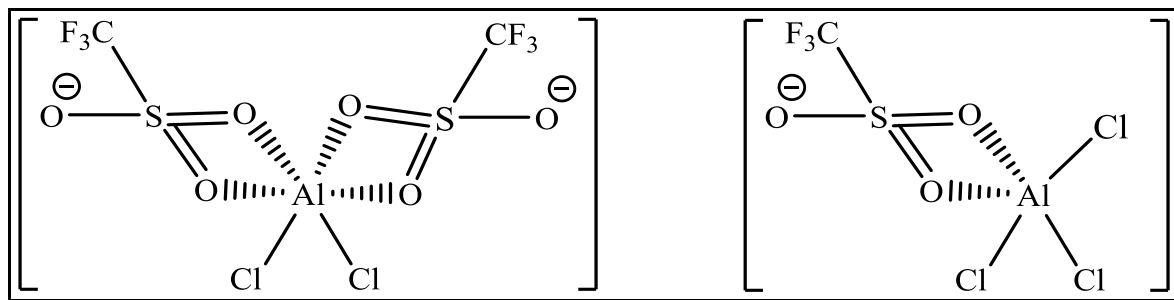


Abb. 3.4: Die vermutliche Strukturformel der  $\text{AlCl}_2[\text{TfO}]_2$ - und  $\text{AlCl}_3[\text{TfO}]$ -Komplexe

Die tatsächliche Strukturformel kann mittels Kernspinresonanzspektroskopie für die Verbindung von Aluminium ermittelt werden. Die Masse des Komplexes kann durch Massenspektrometrie bestimmt werden. Die Herstellung des nanokristallinen Aluminiums kann durch Konzentrationsänderung von Aluminiumchlorid (mindestens 1,6 M), durch Variation des Abscheidungspotentials und der Temperatur beeinflusst werden.

### 3.2. Elektrochemische Messungen

Die Zyklovoltammetrie (CV) ist eine analytische Methode zur Untersuchung von elektrochemischen Prozessen durch die angelegte Spannung und den Stromverlauf. Mithilfe dieser Methode kann nachgewiesen werden, ob Redoxreaktionen an den Elektroden stattfinden können. Der Spannungsverlauf wird mit der laufenden Zeit in dem eingestellten Potentialbereich als ein Dreieck (Abb. 3.5) dargestellt, daher wird die Zyklovoltammetrie auch Dreieckspannungsmethode genannt.

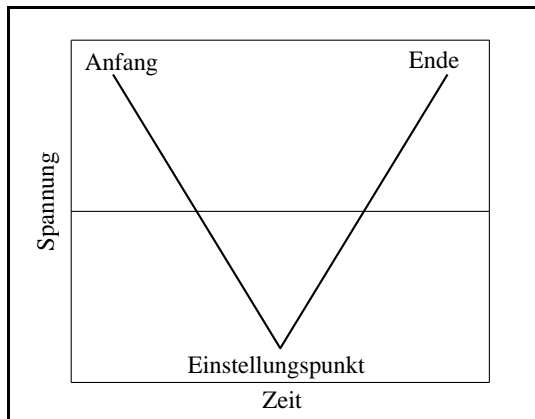


Abb. 3.5: Zeitlicher Spannungsverlauf

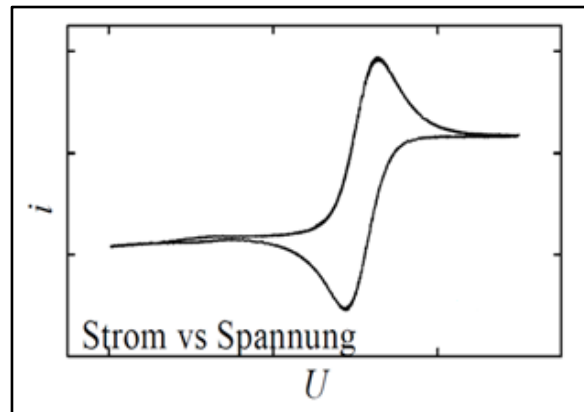


Abb. 3.6: Zyklovoltammogramm, idealisiert

Durch die angelegte Spannung fließt ein Strom zwischen beiden Elektroden. Der Strom wird als Antwortsignal registriert und im Spannung-Strom-Verlauf (Abb. 3.6) grafisch dargestellt <sup>[87]</sup>.

Der Aufbau der Zyklovoltammetrie benötigt eine Arbeitselektrode (AE), eine Referenzelektrode (RE) und eine Gegenelektrode (GE) und einen Potentiostaten <sup>[88]</sup>. Die Schaltung zwischen den vorgenannten Elementen wird in der Abb. 3.7 schematisch dargestellt. Die angelegte Spannung kommt aus dem Potentiostaten und wird zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode eingesetzt. Die Gegenelektrode und die Arbeitselektrode bilden einen geschlossenen Kreislauf. Die Aufgaben des Operationsverstärkers sind die Verstärkung der Potentialdifferenz zwischen dem Eingangssignal und Ausgangssignal, Beibehaltung der Spannung zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode nahe zu der Ursprungsspannung ( $U_{\text{soll}}$ ) und Steuerung des Zellenstroms.

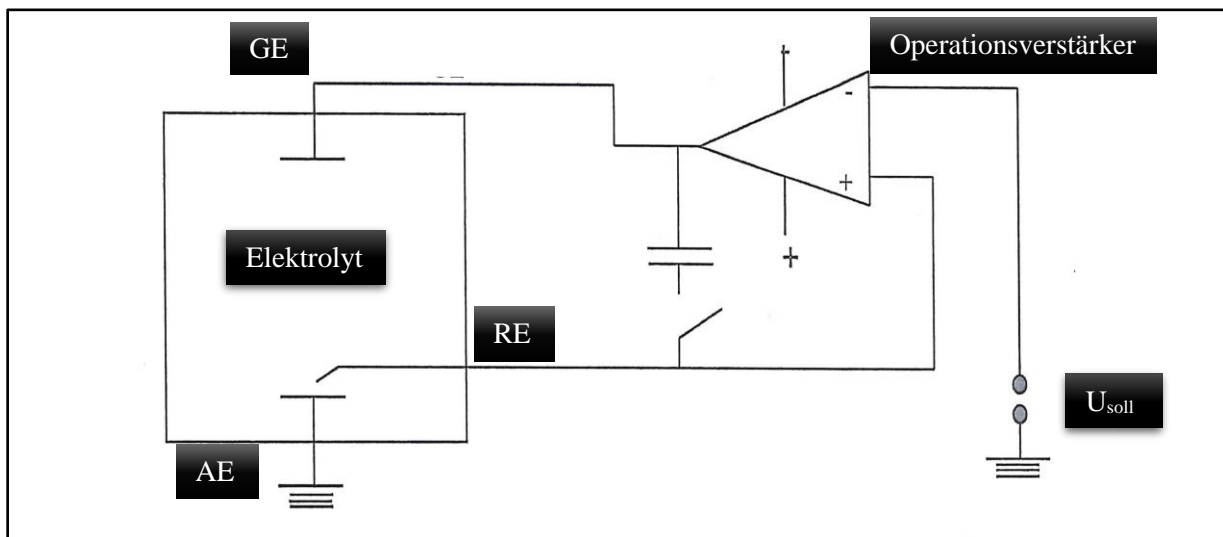


Abb. 3.7: Das vereinfachte Modell der Schaltung des Potentiostaten

Diese mathematische Gleichung beschreibt in dieser Schaltung:

$$\Delta U = U_{\text{GE}} - U_{\text{AE}} = U_{\text{GE}} - 0 = k \cdot (U_{\text{RE}} - U_{\text{soll}}) \text{ mit } k \approx 10^6 - 10^7 \rightarrow U_{\text{GE}}/k = U_{\text{RE}} - U_{\text{soll}} \approx 0 \rightarrow U_{\text{RE}} = U_{\text{soll}} \quad (1)$$

$k$ : die Verstärkung des Signals

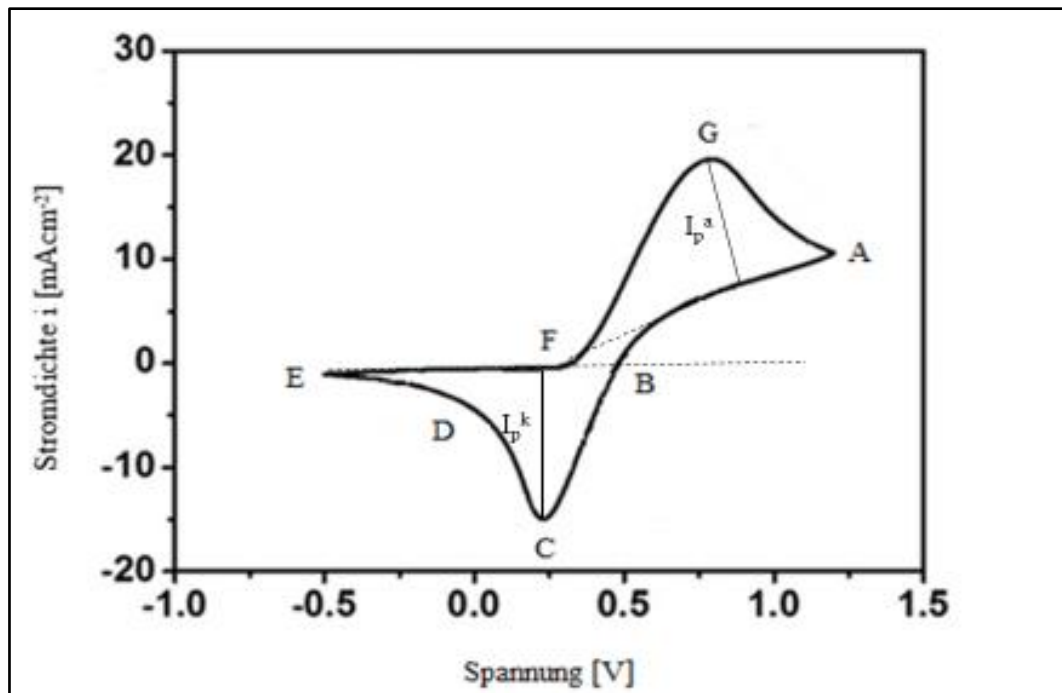


Abb. 3.8: Zyklovoltammogramm der Reaktion von Fe(II) zu Fe(III) bzw. umgekehrt (ausführliche Erklärung erfolgt im Text)

Die Abb. 3.8 zeigt ein Beispiel eines Zyklovoltammogramms<sup>[89]</sup> mit Eisen(II)-Ionen und Eisen(III)-Ionen. Die Reaktion ist reversibel, d. h. die Reduktion bzw. die Oxidation finden in der Zyklovoltammetrie im Hin- bzw. Rücklauf bei der variierten Spannung statt.

A: Das Potential am Anfang (*engl. Opening Circuit Potential, OCP*).

A→B: Die Reduktion findet noch nicht statt.

B→C: Reduktion von Eisen(III) zu Eisen(II).

C: An der Oberfläche der Elektrode ist die Reduktion vollständig mit dem maximalen Strom  $I_p^k$

C→D: Diffusionslimitierung

E: Ende (eingestelltes Potential) und Umkehrpunkt.

E→F: Oxidation findet noch nicht statt.

F→G: Oxidation von Eisen(II) zu Eisen(III).

G: An der Oberfläche der Elektrode ist die Oxidation vollständig mit dem maximalen Strom  $I_p^a$

G→A: Ende (eingestelltes Potential)

Das Redoxpotential ( $E_{\text{Redox}}$ ) kann aus dem Oxidationspotentials (Punkt G in der Abb. 3.8,  $E_{\text{Oxidation}}$ ) und dem Reduktionspotential (Punkt C in der Abb. 3.8,  $E_{\text{Reduktion}}$ ) durch die Gleichung (2) berechnet werden.

$$E_{\text{Redox}} = \frac{E_{\text{Oxidation}} + E_{\text{Reduktion}}}{2} \quad (2)$$

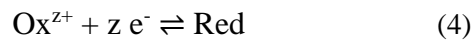
Die Elektrodenpotentiale (E) an der Oberfläche der Elektrode können durch die Nernst-Gleichung bestimmt werden.

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Re}}} \quad (3)$$



In Gleichung (3) setzt man das Standardpotential ( $E_0$ ), die Gaskonstante ( $R$ ), die Temperatur ( $T$ ) in Kelvin, die Anzahl der übertragenen Elektronen ( $z$ ), die Faraday-Konstante ( $F$ ), die Aktivität ( $a$ ) der oxidierten oder reduzierten Spezies ein, um das Elektrodenpotential eines Redox-Paares zu berechnen.

Die allgemeine Gleichung der Oxidation und der Reduktion lautet:



Durch die Zyklovoltammetrie können die folgenden elektrochemischen Eigenschaften der Substanz analysiert werden.

- Die elektrochemische Stabilität bei unterschiedlichem Potential
- Der Reaktionstyp (Oxidation, Reduktion oder beides)
- Die Potentiale für Oxidation und Reduktion
- Die Reinheit der ionischen Flüssigkeit und des Elektrolytes
- Der Diffusionskoeffizient der Substanz (anhand unterschiedlicher Potenzialvorschub-Geschwindigkeiten)

### 3.3. Analysenmethode

#### 3.3.1. Infrarotspektroskopie

Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) ist ein physikalisches Analysenverfahren. Dieses Verfahren arbeitet mit infrarotem Licht (elektromagnetische Strahlung) und beruht auf der Anregung von Energiezuständen in Molekülen. Durch die IR-Spektroskopie werden bekannte Substanzen quantitativ bestimmt und die Struktur unbekannter Substanzen aufgeklärt. Tab. 3.1 zeigt die Unterteilung des IR-Lichtes in 3 verschiedene Bereiche <sup>[90]</sup>.

Tab. 3.1: Die Infrarotstrahlung

IR-Typ	Name	Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Wellenlänge [ $\mu\text{m}$ ]
NIR	nahes Infrarot	12500-4000	0,8-2,5
MIR	mittleres Infrarot	4000-200	2,5-50
FIR	fernes Infrarot	200-10	50-1000

Bei der Bestrahlung wird Infrarot-Licht einer bestimmten Frequenz von Atomen bzw. Atomgruppen absorbiert, dadurch steigt die Energie der Atome bzw. der Atomgruppen vom Grundzustand in einen höheren Energiezustand, anschließend werden die Atome bzw. Atomgruppen innerhalb eine Moleküls zur Schwingung angeregt. Mittels des IR-Spektrometers wird die Absorption des Infrarot-Lichtes von den Atomen bzw. Atomgruppen in Transmission (%) gegen Wellenzahl ( $\text{cm}^{-1}$ ) als IR-Spektrum aufgezeichnet. Es gibt einige Voraussetzung für Infrarot-Übergänge.

a) Die notwendige Absorptionsenergie vom Grundzustand zum höheren Energiezustand

Bei der elektromagnetischen Strahlung kann die Valenzbindung des Moleküls die Energie absorbieren. Wenn die Energie ausreicht, steigt das Energieniveau von Atom bzw. Atomgruppe vom Grundzustand ( $v=0$ ) in einen höheren Zustand ( $v=1, 2, 3$ ).

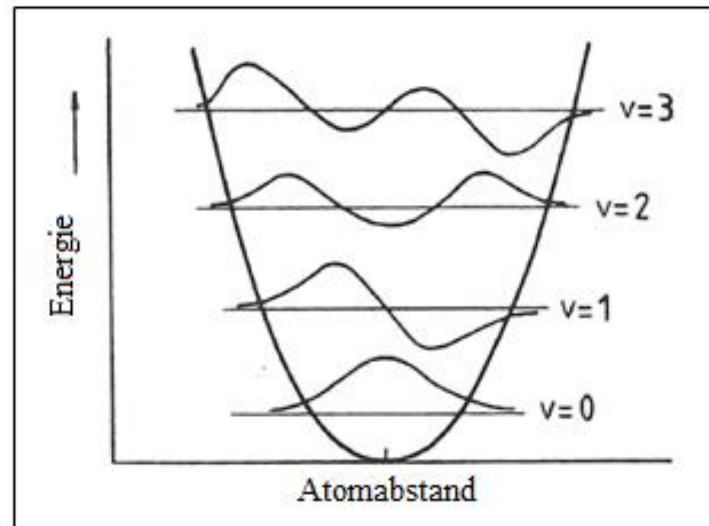


Abb. 3.9: Steigung des Energieniveaus durch Absorption der Energie <sup>[90]</sup>

b) Dipolmoment <sup>[90, 91]</sup>

Zur Schwingungsanregung des Moleküls muss sich das Dipolmoment des Moleküls bei der Molekülzustandsänderung ändern. Wenn das Molekül mittels Infrarot-Licht schwingen kann und sich gleichzeitig das Dipolmoment ändert, wird das Molekül als IR-aktiv bezeichnet. Ändert sich bei der Schwingung des Moleküls das Dipolmoment nicht, wird es als IR-inaktiv genannt und nicht im IR-Spektrum dargestellt ( $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $O_2$ ). Im IR-aktiven Molekül kann die symmetrische Schwingung der Verbindung nicht im IR-Spektrum präsentiert werden, weil keine Dipolmomentänderung vorhanden ist, z.B. Kohlendioxid. Aufgrund der symmetrischen Schwingung ( $O=C=O$ ) kann diese Verbindung nicht im IR-Spektrum dargestellt werden, aber die Verbindung ( $C=O$ ) kann im IR-Spektrum dargestellt werden. Durch die Infrarot-Strahlung wird die  $C=O$ -Bindung zur Schwingung angeregt. Die Abb. 2.10 zeigt die Schwingungsmöglichkeiten von zweifach substituiertem Methan bei Infrarot-Strahlung.

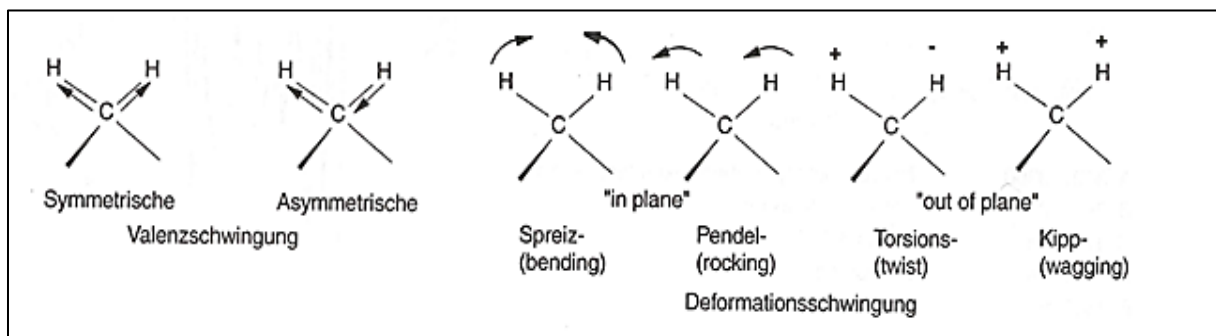


Abb. 3.10: Schwingungsmöglichkeiten <sup>[91]</sup>

Insgesamt werden die Substanzklassen von

- Metallen
- Edelgasen (Helium, Argon)
- Salzen ohne kovalente Bindung (Kaliumchlorid)
- den zweiatomigen Molekülen aus gleichen Atomen ( $\text{N}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$ )

nicht im IR-Spektrum präsentiert.

Die Schwingungsmasse und Bindungsstärke hat einen Einfluss auf die Schwingungsfrequenz. Da die jeweilige Bindung die notwendigen Energien bzw. die charakteristischen Frequenzen der Schwingung enthält, können die jeweilige chemische Bindung identifiziert und die Struktur eines Stoffes aufgeklärt werden.

### 3.3.2. Raman-Spektroskopie

Unter Raman-Spektroskopie versteht man eine Methode zur Bestimmung der Struktur der untersuchten Substanzen mit monochromatischem Licht. Sie beruht auf dem Raman-Effekt, es handelt sich um eine Spektroskopie der Streustrahlung. Monochromatisches Licht mit definierter Wellenlänge regt die Probe zu elastischen Stößen und unelastischen Stößen an. Bei elastischen Stößen entsteht ohne Energieverlust unverschobene Rayleigh-Streuung. Bei unelastischen Stößen führt die Wechselwirkung des Lichtes mit der Probe zu Verschiebungen im Spektrum (Stokes- und Anti-Stokes-Streuung) <sup>[92, 93]</sup>. Abb. 3.11 zeigt den Unterschied der Energie ( $E$ ) und Intensität ( $I$ ) zwischen Rayleigh-Streuung, Stokes- und Anti-Stokes-Streuung.

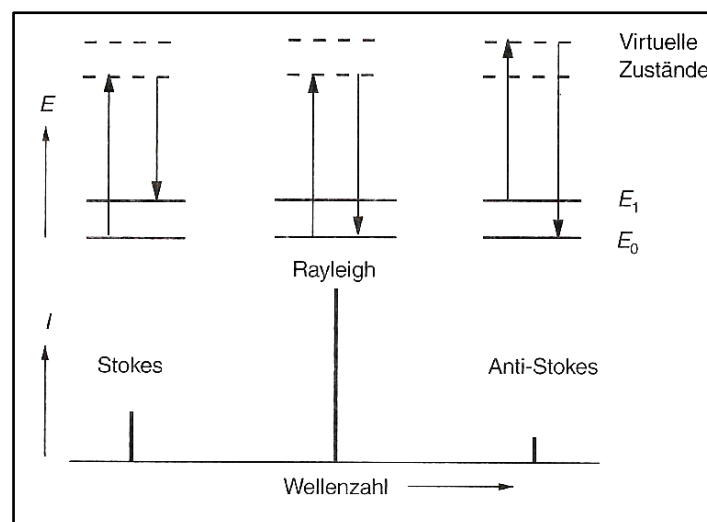


Abb. 3.11: Die schematische Darstellung von Stokes- und Anti-Stokes-Linien <sup>[92]</sup>

**Rayleigh-Streuung:** Bei der Wechselwirkung eines Photons mit bestimmter Energie mit den Molekülen werden der Energiezustand und die Frequenz des Lichtes nicht verändert, d.h. das Photon verliert die entsprechende Energie nicht. **Stokes-Streuung:** Bei einem unelastischen Stoß wird das Molekül die Energie in einem höheren Energiezustand aufgenommen, dann befindet das Molekül in einer angeregten

Schwingung oder einem Rotationszustand. Diese Schwingungsenergie ist groß und das Photon verliert die entsprechende Energie. Danach ist das Molekül in ein anderes Ausgangsniveau (höheren Energiezustand) zurückgefallen. So ist das Streulicht energieärmer und die Frequenz ist auch geringer. Anti-Stokes-Streuung: Ähnlich wie Stokes-Streuung, vor dem Stoß befindet sich das Molekül in einem höheren Energiezustand. Wenn sich das Molekül in einer angeregten Schwingung oder einem Rotationszustand befindet, nimmt das Molekül die Energie bei einem unelastischen Stoß auf, aber das Molekül fällt in einen niedrigeren Anregungs- bzw. Grundzustand zurück. So besitzt das Streulicht eine höhere Frequenz.

Die entstehende Stokes- und Anti-Stokes-Streuung (Änderung der Polarisierbarkeit), die Raman-aktiv ist, wird als das sogenannte Raman-Spektrum registriert. Da die notwendige Frequenz-Verschiebung und die Raman-Peak-Form charakteristisch für die jeweiligen Bindungen sind, können die chemischen Bindungen, die funktionellen Gruppen der Materialien identifiziert und die Struktur bestimmt werden. Die Raman-Spektroskopie ergänzt die Information der IR-Spektroskopie. Mit Hilfe der Raman-Spektroskopie können Moleküle mit symmetrischer Valenzschwingung gemessen werden. (Raman-aktiv), aber diese Schwingung kann nicht mit Hilfe der IR-Spektroskopie gemessen werden (IR-inaktiv). Die kovalente Bindung zwischen Metallion und Liganden in anorganischen Bindungen ist Raman-aktiv. Die Struktur und die Bildung von Liganden kann auch aufgeklärt werden.

### 3.3.3. Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie, abgekürzt REM, (*engl. scanning electron microscopy, SEM*) ist eine Methode zur Charakterisierung der Oberfläche der zu untersuchenden Probe. Sie wird in der Oberflächenanalytik verwendet, z.B. bei Oberflächen von metallischen, nicht metallischen, halbleitenden oder polymeren Materialien, biologischen Zellen, Mikroorganismen usw.

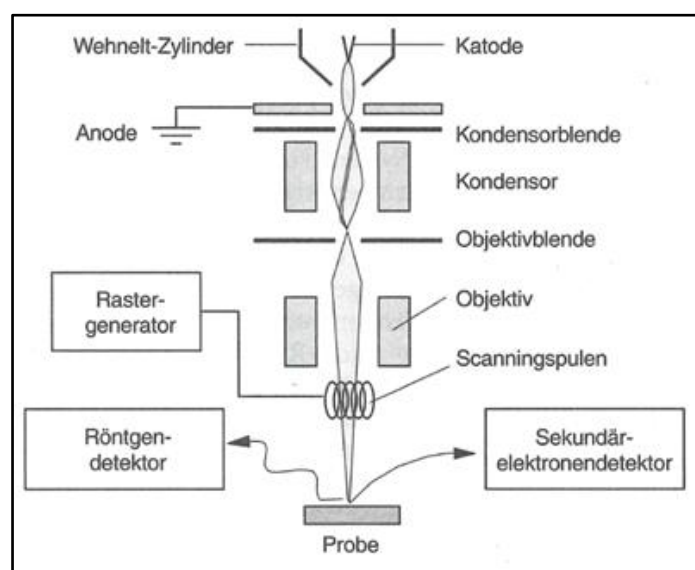


Abb. 3.12: Der prinzipielle Aufbau des Rasterelektronenmikroskops <sup>[94]</sup>

Abb. 3.12 zeigt schematisch die Bauelemente in einem Rasterelektronenmikroskop. Die Hauptbestandteile sind die Kathode im Wehnelt-Zylinder, die Anode, die Kondensorblende und Objektivblende, die Linse, der Detektor und Rastergenerator. Die z. B. aus einer Wolfram-Haarnadelkathode bestehende Elektronenkanone befindet sich im Wehnelt-Zylinder, die durch Glühemission Elektronen erzeugen kann. An der Anode werden die austretenden Elektronen beschleunigt. Mithilfe des Kondensors und der Kondensor- und Objektivblende werden die Elektronen zum Elektronenstrahl mit einem kleinen Durchmesser gebündelt, anschließend wird der Elektronenstrahl durch die Scanningspulen auf der Probe fokussiert. Die Oberfläche der Probe wird mit dem Elektronenstrahl Punkt für Punkt abgetastet. Durch diesen primären Elektronenstrahl auf der Probe entstehen die elastischen und unelastischen Wechselwirkungen zwischen den eindringenden Elektronen und den Atomen der Probe. Bei der elastischen Wechselwirkung trifft der Elektronenstrahl auf das Atom und wird zurückgeworfen. Nach der unelastischen Wechselwirkung erzeugt der Elektronenstrahl sekundäre Elektronen (Streuung). Mittels des geeigneten Detektors und Signalverstärkers kann die Oberfläche der Probe auf dem Bildschirm durch die Aufnahme der zurückgeprallten und sekundären Elektronen registriert und abgebildet werden. Wenn die primären Elektronen tief in die Probe eindringen, werden die Röntgenstrahlen und Auger-Elektronen aus der Probe angeregt. Die austretenden Röntgenstrahlen und Auger-Elektronen lassen Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung der Substanz zu. Durch die wellenlängendispersive und energiedispersive Analyse kann die Oberfläche der Probe charakterisiert werden. Zur Vermeidung der Wechselwirkung zwischen Probe und Sauerstoff (Oxidation), der Störung der primären und sekundären Elektronen müssen die Untersuchungen unter Vakuum durchgeführt werden.

### 3.3.4. Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die Energiedispersive Röntgenspektroskopie, abgekürzt EDX, (*engl. Energy dispersive X-ray Spectroscopy*, EDS) ist eine Methode zur Analyse der Elemente. Diese Spektroskopie wird häufig mit Rasterelektronenmikroskopie kombiniert und dient zur ergänzenden, qualitativen und quantitativen Analyse der Zusammensetzung nach dem Abtasten der Oberfläche der Probe <sup>[94]</sup>.

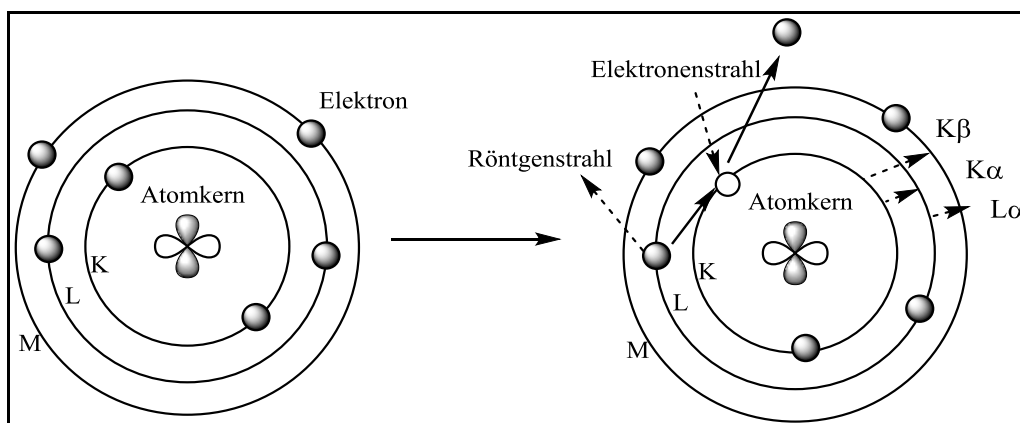


Abb. 3.13: Elektronenstrahl im Atomkern <sup>[95]</sup>

Abb. 3.13 zeigt den Anregungsprozess des Atoms durch Elektronenstrahlen. Durch den Elektronenstrahl werden innere Elektronen angeregt und verlassen die ursprüngliche Schale. Dieser Zustand ist nicht stabil. Um aus dem angeregten Zustand zum stabilen Zustand zurückzukehren, springt das angeregte Elektron in eine innere Schale spontan zurück, und die Energie wird als Röntgenstrahl freigesetzt. Anschließend werden die Energie und die Intensität der freigesetzten Röntgenstrahlen mittels des Detektors aufgenommen und als Röntgenspektrum dargestellt. Da der Röntgenstrahl charakteristisch für ein Element ist, können alle Elemente (nicht Wasserstoff, Helium, Lithium) mittels dieser Methode identifiziert werden. Mit Hilfe des Rechnersystems kann der Elementgehalt in Atomprozent und Gewichtsprozent aufgelistet werden.

### 3.3.5. Röntgendiffraktometrie

Röntgendiffraktometrie (XRD-Spektroskopie) ist eine wichtige Methode zur Charakterisierung und Identifikation kristalliner Substanzen. Sie eignet sich für die qualitative und quantitative Phasenanalyse, die Bestimmung von Kristallinität, Kristallstruktur und Lokalstruktur. Abb. 3.14A zeigt die schematische Darstellung des Erzeugungsprozesses des Röntgenstrahls. Der Röntgenstrahl hat eine Photonenergie zwischen 100 eV und einigen MeV. Seine Wellenlängen liegen zwischen  $10^{-8}$  m und  $10^{-12}$  m. Mit den sich mit hoher Geschwindigkeit bewegend, gebündelten Elektronen aus der Kathode wird das Target in der Anode bestrahlt. Der Erzeugungsprozess des Röntgenstrahls ist identisch wie bei der EDX-Spektroskopie (Abb. 3.13). Molybdän, Kupfer, Kobalt, Eisen und Chrom werden häufig als Target verwendet <sup>[96, 97]</sup>.

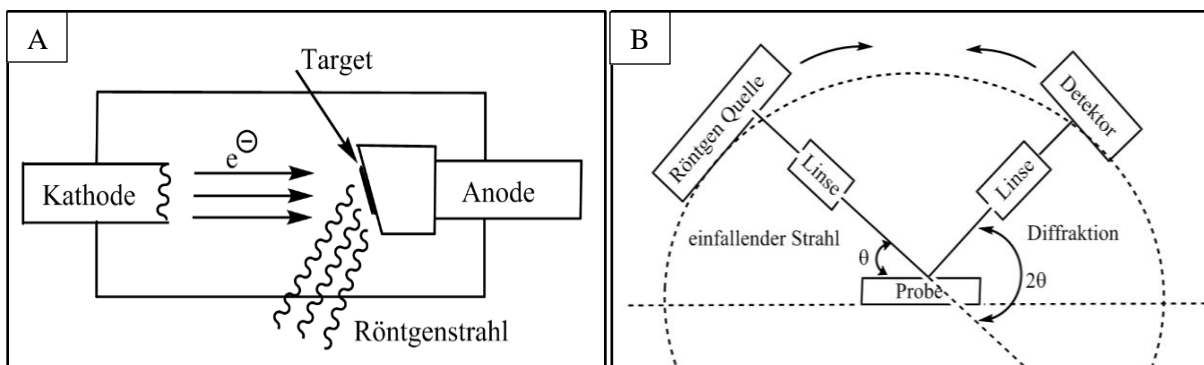


Abb. 3.14: Funktionsweise A) der Röntgen-Quelle und B) der Röntgendiffraktometrie

Abb. 3.14B zeigt schematisch die Funktionsweise der Röntgendiffraktometrie. Die Probe wird mit einem monochromatischen Röntgenstrahlbündel bestrahlt. Der Röntgenstrahl wird an einer bestimmten Gitterebene in der Probe reflektiert und der Reflex kann über den Detektor als Peak von Intensität gegen Beugungswinkel ( $2\theta$ ) im Diffraktogramm dargestellt werden. Die Röntgen-Quelle und der Detektor bewegen sich in dem eingestellten Beugungswinkelbereich. Die gestreute Strahlung hat Einfluss auf die Intensität des Peaks. Aufgrund der großen Elektronenhülle streuen schwere Atome die Strahlung gut. In diesem Fall können Reflexe von hoher Intensität erzeugt werden. Die zweite Möglichkeit ist, dass die

Intensität auch durch destruktive Interferenzen mit Wellen geschwächt werden kann, die an anderen Gitterebenen gestreut werden. Im Diffraktogramm werden die gemessenen Strahlungsintensitäten gegen den Winkel ( $2\theta$ ) aufgetragen. Jede kristalline Verbindung weist anhand der Lage und Intensität der Reflexe ein charakteristisches Diffraktogramm auf und kann dadurch identifiziert werden.

Die Gitterkonstante wird durch die Bragg-Gleichung zur Bestimmung der Kristallstruktur (kubisch, orthorhombisch) erhalten:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{(hkl)} \cdot \sin\theta \quad (5)$$

$n = 1, 2, 3, 4, \dots$

$\lambda$ : Wellenlänge der Strahlung

$d$ : Abstand der Netzebene in drei Dimensionen

$\theta$ : Beugungswinkel

Mit Hilfe von der Scherrer-Gleichung kann die Kristallgröße berechnet werden:

$$T = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (6)$$

$T$ : Kristallgröße

$K$ : Form-Faktor (0,9)

$\lambda$ : Wellenlänge der Strahlung

$\beta$ : Die Differenz des Beugungswinkels bei der Hälfte der maximalen Intensität  $\Delta(2\theta)$

$\theta$ : Beugungswinkel

Die Röntgendiffraktometrie eignet sich zur Untersuchung kristalliner Materialien, kaum für amorphe Materialien, da die Röntgenstrahlen in amorphen Materialien nur unregelmäßig reflektiert werden.

### 3.3.6. Magnetische Messungen

Die magnetische Eigenschaft ist ein wichtiges Kriterium von magnetischen Materialien. Das magnetische Material wird durch die magnetischen Kennwerte von magnetischer Polarisierung, Induktion, Permeabilität, Sättigungsmagnetisierung, Koerzitivkräfte, Suszeptibilität, Ummagnetisierungsverlust und Remanenz charakterisiert. Zur Bestimmung dieser magnetischen Kennwerte kann das magnetische Material in einem Hysteresemesssystem untersucht werden <sup>[98, 99]</sup>.

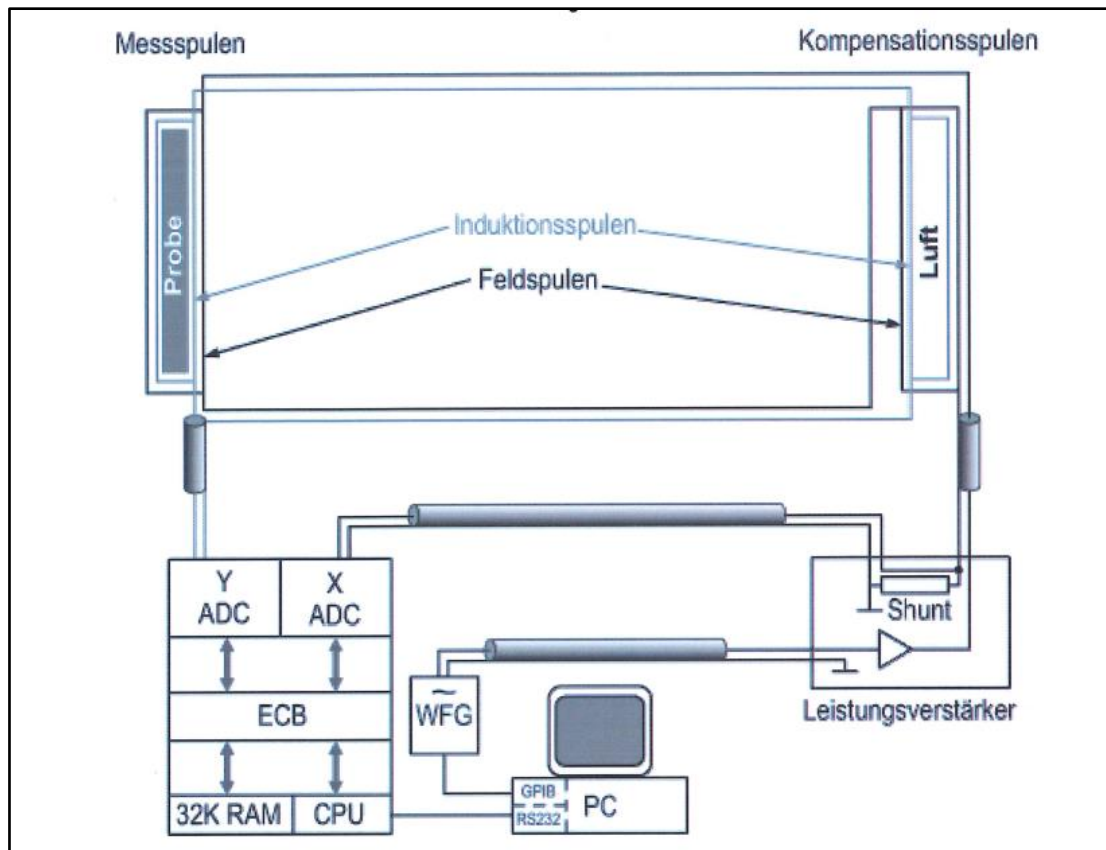
Abb. 3.15: Aufbau des digitalen Hystereseschreiber-Systems <sup>[100]</sup>

Abb. 3.15 zeigt die Baueinheiten des digitalen Hystereseschreiber-Systems. In dem Spulensystem befinden sich die Messspulen und die Kompensationsspulen. Das zu messende Probenmaterial wird in die Messspule platziert, welche aus einer Induktionsspule und einer Feldspule besteht. Die Kompensationsspule dient zur Ermittlung des unerwünschten Anteils (Vakuumanteil, wie z.B. Luft, Schutzgas, Wasser) bei der magnetischen Induktion. Auf diese Weise können die magnetischen Kennwerte der Probe direkt gemessen werden. Der Frequenzgenerator (WFG) kann das Signal in den unterschiedlichen Wellenformen mit der unterschiedlichen Amplitude (V) und Frequenz (Hz) variieren und erzeugen.

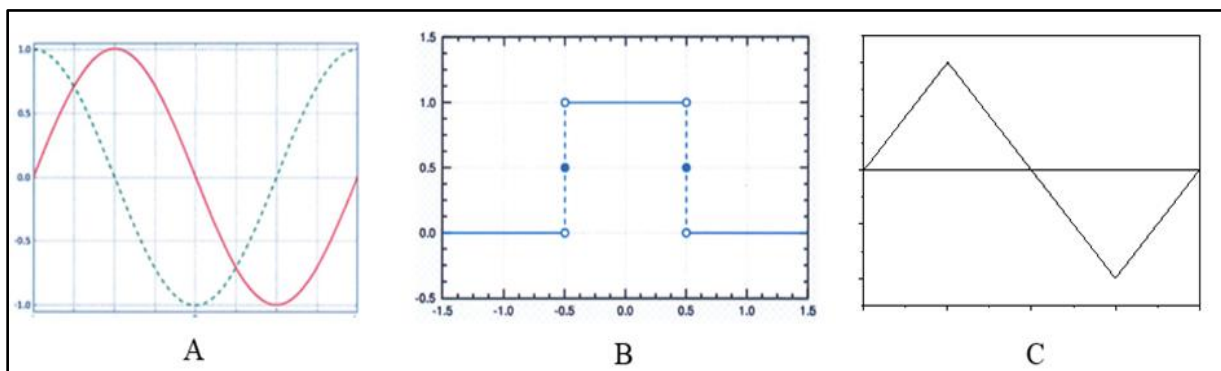


Abb. 3.16: Form des Stromsignals A) Sinus- und Cosinuswelle, B) rechteckige Welle, C) Dreieckswelle



Abb. 3.16 zeigt die Formen des Signals. Das erzeugte Signal wird durch den Leistungsverstärker gleichzeitig in die Messspulen und Kompensationsspulen geführt, dann entstehen in beiden Spulen magnetische Felder. Das Induktionssignal von der Messspule und das Stromsignal werden jeweils dem Analog-Digital-Wandler (ADC) zugeführt, in dem die gemessenen Signale in die digitalen Daten umgesetzt werden können. Anschließend können die umgesetzten Daten im 32K RAM gespeichert werden. Mit dem angeschlossenen Computer werden die Daten der Polarisation gegen die magnetische Feldstärke als Hysteresekurve grafisch dargestellt und die magnetischen Kennwerte nach dem Rechnen zusammengefasst. Abb. 3.17 zeigt ein Beispiel einer Hysteresekurve.

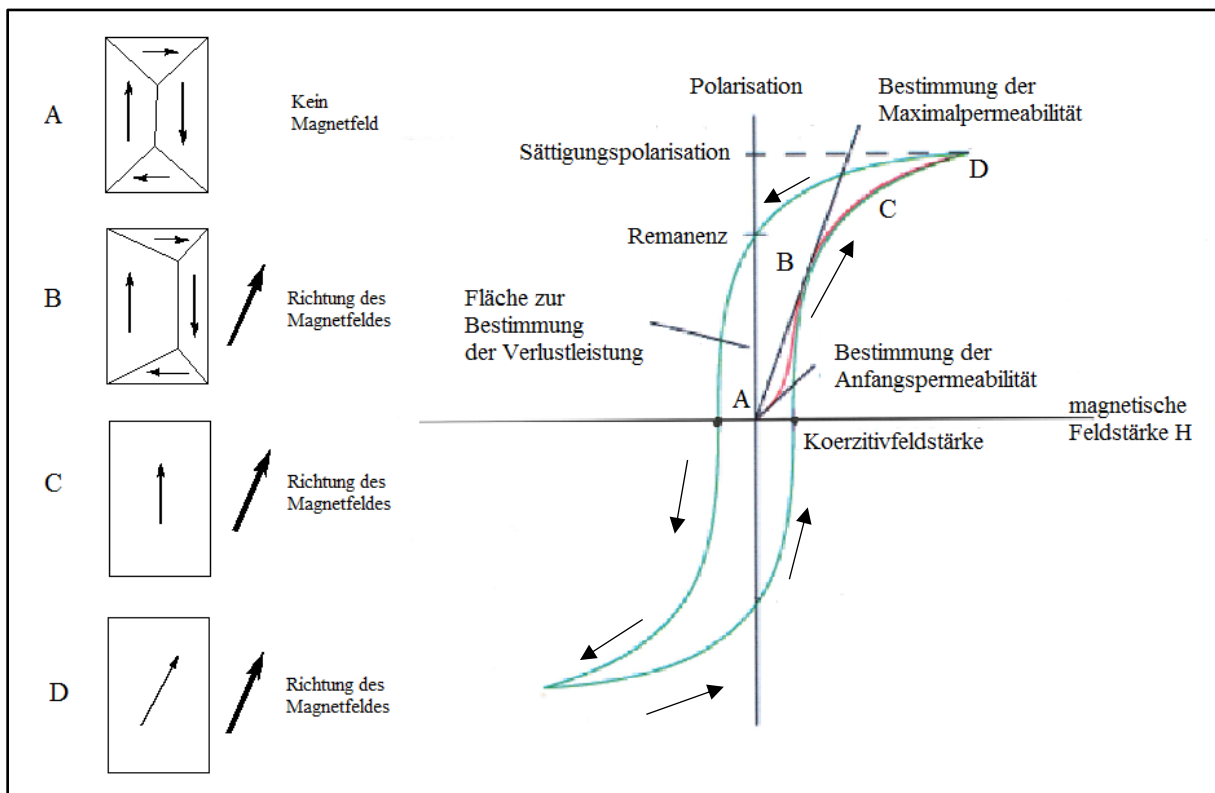


Abb. 3.17: Hysteresekurve und die Veränderung der Domänenwände bei der Magnetisierung <sup>[100]</sup>

Abb. 3.17 zeigt die wichtigen Kennwerte und die Veränderung der Domänenwände des magnetischen Materials. Die rote Kurve zeigt den Verlauf der ursprünglichen Polarisation, wenn das Material in dem Magnetfeld erstmals angeregt wird. Am Anfang (A) findet sich kein magnetisierter Zustand. Der magnetische Fluss ist im Material geschlossen. Das Material ist unmagnetisch. Bei Anlegen eines äußeren magnetischen Feldes werden die Domänenwände verschoben (B). Die magnetischen Momente werden auf eine Richtung gedreht, dann entsteht der Ein-Domänen-Zustand (C) im magnetischen Material. Zum Schluss werden die magnetischen Momente auf die Richtung des äußeren Magnetfeldes gedreht. Die magnetischen Momente stimmen mit der Richtung des Magnetfeldes überein, sodass die Sättigungspolarisation erreicht wird (D). Aus den Tangenten zwischen Nullpunkt und der roten Kurve (schwarze Linien) sowie den Wendepunkten können die Anfangs- und Maximalpermeabilität bestimmt

werden. Die grüne Kurve ist der anschließende Verlauf der Polarisierung bei der Magnetisierung der Probe (vgl. Abb. 2.7). Die Sättigungspolarisation ( $J_s$ ) beschreibt die maximale Magnetisierung, die das Material erreichen kann. Die Remanenz ( $J_R$ ) beweist die Restmagnetisierung, wenn das äußere Magnetfeld abgeschaltet ist. Die hohe Remanenz wird in magnetischen Speichern verwendet, z.B. Festplatten, Bankkarte, Disketten. Um die Remanenz zu löschen, kann das Material im Magnetfeld mit der Gegenrichtung entmagnetisiert werden. Die Koerzitivkraft ( $H_c$ ) ist ein Kriterium, ob das Material leicht (weichmagnetisches Material,  $H_c < 1000 \text{ A/m}$ ) oder schwer (hartmagnetisches Material,  $H_c > 1000 \text{ A/m}$ ) magnetisiert und ummagnetisiert werden kann. Die Fläche innerhalb der grünen Kurve ist der Energieverlust ( $P$ ) des Materials bei der Ummagnetisierung je Zyklus, der sich aus dem anomalen Verlust ( $P_{an}$ ), dem Wirbelstromverlust ( $P_{Cl}$ ) und dem statischen Verlust ( $P_h$ ) zusammensetzt.

$$P_{\text{gesamt}} = P_{an} + P_{Cl} + P_h \quad (7)$$

Die Eigenschaften des Materials, z.B. die Korngröße des Materials und die Verunreinigung haben einen Einfluss auf den statischen Energieverlust ( $P_h$ ) bei der Magnetisierung. Wenn sich die Frequenz ändert, bleibt der statische Energieverlust konstant. Der Wirbelstromverlust ( $P_{Cl}$ ) ist abhängig von den Bedingungen (Frequenz, Stromsignal, Magnetfeld usw.) bei der Messung. Durch die Domänenstruktur kann der anomale Energieverlust ( $P_{an}$ ) bestimmt werden. Mit der zunehmenden Ummagnetisierungsfrequenz nimmt der anomale Energieverlust zu. Wenn alle Domänenwände im Material bei der hohen Ummagnetisierungsfrequenz zerstört werden, erreicht der anomale Energieverlust einen Maximalwert, dann bleibt er bei weiter zunehmender Ummagnetisierungsfrequenz fast konstant. Der Energieverlust des Materials ist die im Material als Wärme umgesetzte Energie. Die Verlustleistung wird in thermische Energie umgewandelt und als Wärme freigesetzt. Im Transformator wird ein magnetisches Material mit einem niedrigen Energieverlust eingesetzt, um die effektive Leistung für Stromerzeugung zu erhöhen.

Nicht nur Remanenz, Koerzitivkraft, Sättigungsmagnetisierung und gesamter Energieverlust, sondern auch die Permeabilität, der hohe und niedrige Energieverlust, das angewandte Magnetfeld und die effektive Spannung werden bei der Messung erfasst.

### **Stoner-Wohlfarth-Modell** <sup>[101-103]</sup>

Das Stoner-Wohlfarth-Modell wurde im Jahre 1948 von E. C. Stoner und E. P. Wohlfarth veröffentlicht. Es dient als ein simples Modell für Hysteresekurven bei der Magnetisierung von eindomänen ferromagnetischen Materialien (z.B. Eisen, Kobalt, Nickel) im externen Magnetfeld. In diesem Modell wird die uniaxiale Anisotropie angenommen und keine Wechselwirkung zwischen verschiedenen Partikeln berücksichtigt.

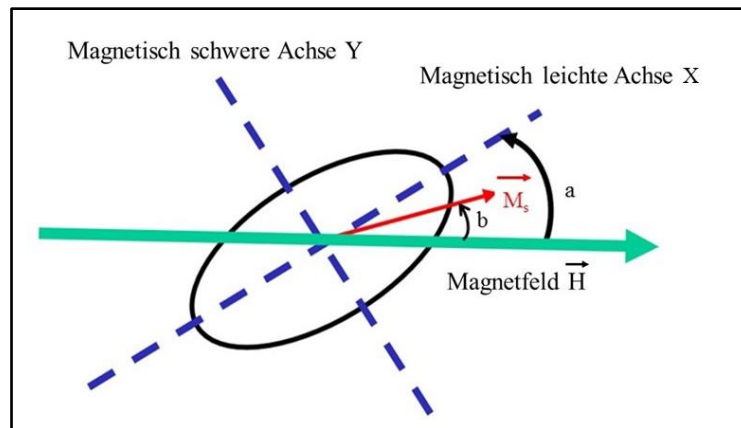


Abb. 3.18 Skizze zum Stoner-Wohlfarth-Modell

Die Abb. 3.18 zeigt das vereinfachte Stoner-Wohlfarth-Modell. In der Abbildung ist die Ellipse das ferromagnetische Material. Die magnetisch schwere Achse (Y) ist senkrecht zu der magnetisch leichten Achse (X) bei der Magnetisierung. Es bezeichnet den Winkel (a) zwischen dem äußeren magnetischen Feld ( $\vec{H}$ : Richtung des magnetischen Feldes) und der magnetisch leichten Achse (X). Der Winkel (b) ist zwischen der Richtung der Magnetisierung ( $\vec{M}_s$ ) und der magnetisch leichten Achse (X). Der Winkel (a) spielt eine große Rolle für die Darstellung der Hysteresekurve.

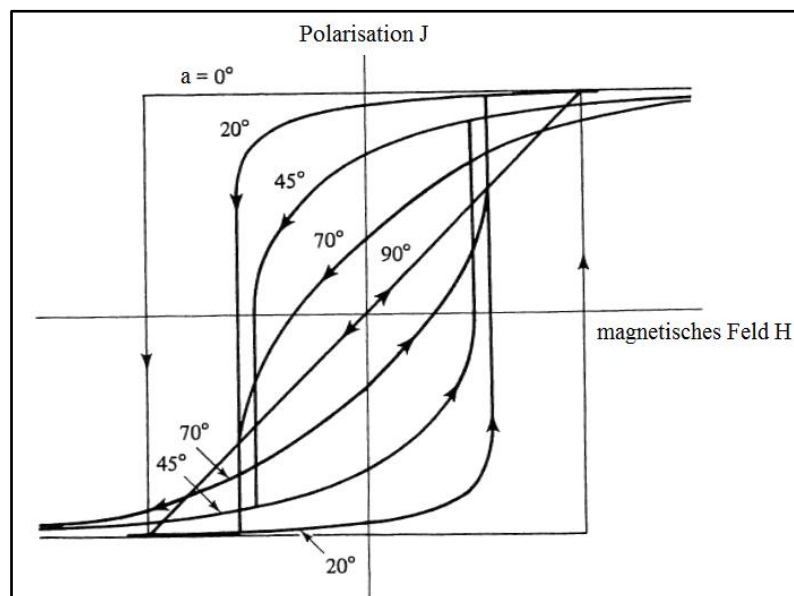


Abb. 3.19 Die Hysteresekurve mit den verschiedenen Winkeln (a)

In Abb. 3.19 werden die Verläufe der Hysteresekurve mit den verschiedenen Winkeln (a) zwischen  $0^\circ$  und  $90^\circ$  dargestellt. Wenn a auf  $0^\circ$  liegt, sieht die Hysteresekurve wie ein Rechteck aus. Die Richtung des magnetischen Feldes ist parallel zur Richtung der magnetisch leichten Achse. Das ferromagnetische Material wird leicht magnetisiert. Wenn a auf  $90^\circ$  liegt, sieht die Hysteresekurve eine Gerade aus. Die Richtung des magnetischen Feldes ist senkrecht zur Richtung der magnetisch leichten Achse (bzw. parallel zur Richtung der magnetisch schweren Achse). Das bedeutet, dass das Material schwer

magnetisiert werden kann. Zwischen  $0^\circ$  und  $90^\circ$  ist die Hysteresekurve keine Gerade, aber je näher zu  $90^\circ$  hat, umso ähnlicher wird die Kurve eine Gerade. Das ferromagnetische Material kann zwischen leicht und schwer magnetisiert werden.

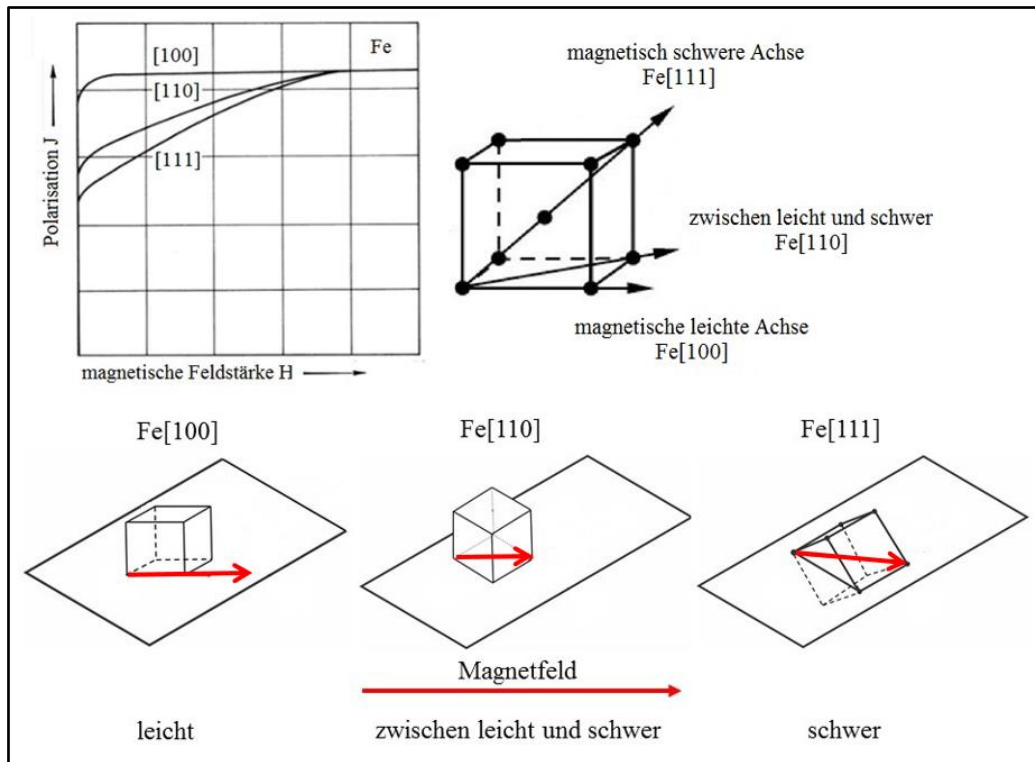


Abb. 3.20 Richtungabhängigkeit der Hysteresekurve und Kristallstruktur von Eisen

Abb. 3.20 zeigt die Hysteresekurve von Eisen für die verschiedenen magnetischen Achsen. Fe[100] ist die magnetische leichte Achse. Bei der Magnetisierung läuft die Hysteresekurve von Fe[100] während der Änderung der magnetischen Feldstärke konstant ab. Das bedeutet, dass Fe[100]-Richtung parallel zu der Richtung des Magnetfeldes ist und leicht Magnetisiert wird. Fe[111] ist die magnetisch schwere Achse. Wenn Fe[111]-Richtung parallel zu der Richtung des Magnetfeldes ist, wird das Material schwer magnetisiert. Bei der Magnetisierung nimmt die Polarisation mit der zunehmenden magnetischen Feldstärke langsam zu. Die Hysteresekurve von Fe[110] findet sich zwischen der leichten Magnetisierung Fe[100] und der schweren Magnetisierung Fe[111]. Das Stoner-Wohlfarth-Modell beweist, dass die Kristallanisotrope des magnetischen Materials und die Richtung des äußeren Magnetfeldes eine Rolle für die Darstellung der Hysteresekurve spielen. Durch den Verlauf der dargestellten Hysteresekurve kann nachgewiesen werden, welche Kristallanisotrope im Eisen enthält. Im Messapparat (Abb. 3.15, Messspulen) kann die Richtung des äußeren Magnetfeldes nicht variiert werden. Dann versuchen die magnetischen Materialien durch die elektrochemische Abscheidung mit den unterschiedlichen Richtungen (vertikal und horizontal) herzustellen, um die unterschiedlichen kristallinen Strukturen der Materialien zu erhalten, um die unterschiedlichen Verläufe der Hysterese darzustellen.

## 4. Experimenteller Teil

### 4.1. Verwendete Metall- und Halbleiterverbindungen

Die verwendeten halogenhaltigen Salze sind wasser- und sauerstoffempfindlich und müssen in einer Argon-Handschuhbox gelagert werden. Die Hersteller und Reinheit der Metallsalze sind in Tab. 4.1 gezeigt.

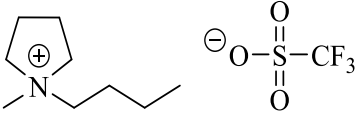
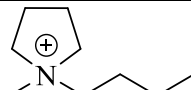
Tab. 4.1: Die verwendeten halogenhaltigen Salze

Salz	Zustand	Hersteller	Reinheit
Eisen(II) chlorid (wasserfrei) <b>FeCl<sub>2</sub></b>	Pulver, fest	Alfa Aesar, Deutschland	99,5 %
Aluminiumchlorid (wasserfrei) <b>AlCl<sub>3</sub></b>	Partikel, fest	Fluka, Deutschland	≥99,0 %
Tetrachlorsilan <b>SiCl<sub>4</sub></b>	flüssig	Alfa Aesar, Deutschland	99,998 %
Tetrabromsilan <b>SiBr<sub>4</sub></b>	flüssig	Sigma Aldrich, Deutschland	99,995 %

### 4.2. Verwendete ionische Flüssigkeiten

In dieser Arbeit werden 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium triflat (Reinheit > 99 %) und 1-Butyl-1-methylpyrrolidiniumchlorid (Reinheit > 99 %) als ionische Flüssigkeiten verwendet. Die beiden ionischen Flüssigkeiten wurden von IO-LI-TEC (Heilbronn) bezogen. Vor der Verwendung werden die ionischen Flüssigkeiten im Vakuum bei 120 °C bis zu einem Wassergehalt unter 3 ppm getrocknet (Dies wurde von Frau Barbara Holly durchgeführt) und in einer Argon- gefüllten Handschuhbox in einer geschlossenen Flasche gelagert.

Tab. 4.2: Die verwendeten ionischen Flüssigkeiten

Name	Abkürzung	Struktur
1-Butyl-1-methylpyrrolidinium triflat	[Py <sub>1,4</sub> ]TfO	
1-Butyl-1-methylpyrrolidinium chlorid	[Py <sub>1,4</sub> ]Cl	

### 4.3. Aufbau der elektrochemischen Zelle

Zum Aufbau der elektrochemischen Zelle werden ein Becherglas als Träger der ionischen Flüssigkeit, ein Kupferplättchen (30 mm × 3 mm × 0,09-0,11 mm) oder (40 mm × 3 mm × 0,09-0,11 mm) als Arbeitselektrode, ein Platindraht als Referenz-Elektrode, Eisenplättchen oder Aluminiumdraht als Gegenelektrode, Klammern mit Schraube zur Befestigung der Elektroden und ein Teflon-Deckel zur Befestigung der Klammern verwendet. Vor dem Aufbau der elektrochemischen Zelle wird der Platindraht zur Reinigung mittels Wasserstoffflamme gegläht, um Beimischungen zu entfernen. Die Oberfläche von Aluminiumdraht und Kupfer- bzw. Eisenplättchen werden mit einem

Reinigungsschwamm abgewischt, damit können die Oxidschichten von Aluminiumdraht und Kupfer- bzw. Eisenplättchen entfernt werden. Anschließend werden der abgewischte Aluminiumdraht und Kupfer- bzw. Eisenplättchen mit reinem Aceton im Ultraschallbad dreimal für jeweils 5 Minuten gereinigt. In dieser Arbeit werden die vertikale Abscheidung (Kupferplättchen senkrecht zum Becherglasboden) und die horizontale Abscheidung (Kupferplättchen parallel zum Becherglasboden) durchgeführt. Abb. 4.1 zeigt die Skizze der elektrochemischen Zelle. Für die horizontale Abscheidung wird das Kupferplättchen L-förmig gebogen. Die Länge der Abscheidefläche muss mindestens 20 mm betragen, unabhängig von der Art der Abscheidung (horizontal oder vertikal).

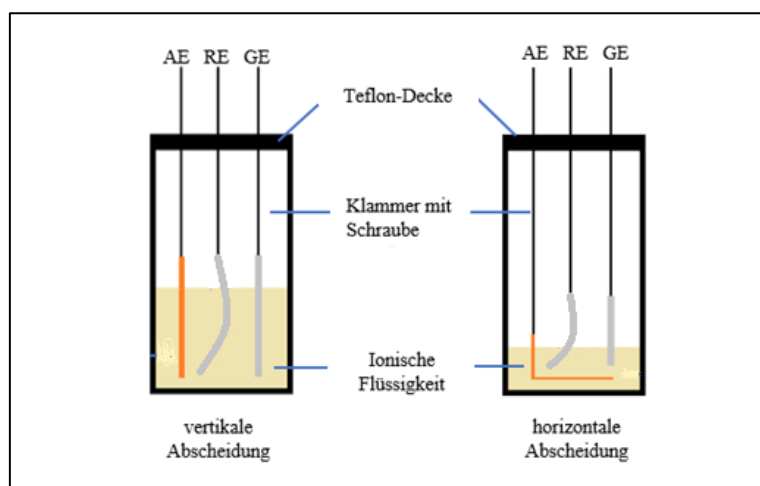


Abb. 4.1: Skizze der elektrochemischen Zelle

Die Aufnahmen des Zyklovoltammogramms und die Abscheidung erfolgen in der Handschuhbox (Vacuum Atmospheres Company, Hawthorne, Kalifornien, USA). Die Experimente werden mit einem Potentiostaten (Princeton Applied Research, Oak Ridge, Tennessee, USA) bei den eingestellten Temperaturen von ca. 70-100 °C durchgeführt. Mithilfe der Software „PowerSuite“ (Princeton Applied Research) können die Reaktionsbedingungen, wie Potential, Laufzeit und Scangeschwindigkeit eingestellt werden und Zyklovoltammogramme bzw. Messkurven (z. B. Strom gegen Zeit) bei der Abscheidung registriert werden.

#### 4.4. Herstellung der Elektrolyte

Die verwendeten Chemikalien und die ionischen Flüssigkeiten sind wasser- und sauerstoffempfindlich. Der Elektrolyt muss in einer mit Argon gefüllten Handschuhbox hergestellt und gelagert werden.

##### 4.4.1. Das System $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}$ und $\text{AlCl}_3$

Bei Raumtemperatur ist 1-Butyl-1-methylpyrrolidiniumchlorid ( $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}$ ) ein farbloser („weißer“) pulverförmiger Feststoff (Schmelzpunkt: 203 °C). Diese ionische Flüssigkeit ist hydrophil und kann mit einem chlorhaltigen Salz (z.B.  $\text{AlCl}_3$ <sup>[84]</sup>,  $\text{TaCl}_5$ <sup>[104]</sup> usw.) gemischt werden, dann bildet sich der elektroaktive Metallchlorid-Komplex als Anion.

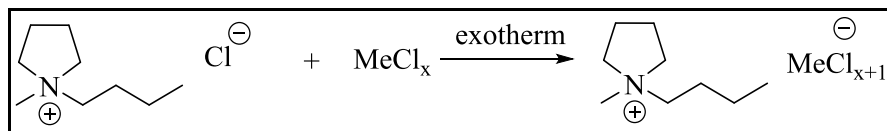


Abb. 4.2: Reaktion zur Bildung des Metall-Chlorid-Komplexes als Anion

Bei der Mischung wird viel Wärme freigesetzt (sehr stark exotherme Mischung). Bei einem bestimmten Mischungsverhältnis ändert sich der Zustand der Mischung von fest zu flüssig bei Raumtemperatur, z.B.  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  (40 mol% /60 mol%) ist flüssig. Zur Herstellung der Mischung von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}$  und  $\text{AlCl}_3$  im molaren Verhältnis 40:60 wird ein Teil von  $\text{AlCl}_3$  als Pulver zu  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}$  langsam unter Umrühren zugegeben. Nach dem Abkühlen wird der restliche Teil von  $\text{AlCl}_3$  zugegeben. Dabei ändert sich das Feststoff-Gemisch zu einer braunen viskosen Flüssigkeit. Tabelle 4.3 zeigt die Massen der eingewogenen Substanzen und das sich ergebende Volumen der Lösung.

Tab. 4.3: Rezept der Mischungsmenge

Lösung	40 mol% $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}$	60 mol% $\text{AlCl}_3$	Volumen
1,0 mol	71,088 g	80,004 g	ca. 100 ml
0,75 mol	53,316 g	60,003 g	ca. 80 ml
0,5 mol	35,544 g	40,002 g	ca. 40 ml
0,25 mol	17,772 g	20,001 g	ca. 20 ml

Die Flüssigkeit wird auf 70 °C erhitzt, dabei reduziert sich die Viskosität, und die Löslichkeit der verwendeten Metallverbindungen ( $\text{FeCl}_2$ ) wird im System von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  erhöht. Somit können die Ionen leichter zur Elektrode wandern und eine elektrochemische Abscheidung kann leichter erfolgen. Abb. 4.3 zeigt den hergestellten Elektrolyt bei Raumtemperatur und 70°C.



Abb. 4.3: Der Elektrolyt (bei RT und 70 °C)

#### 4.4.1.1. Der Elektrolyt mit 0,1 M $\text{FeCl}_2$

0,507 g  $\text{FeCl}_2$ , 40 mL  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ -Lösung (40 mol% /60 mol%) werden in einer verschließbaren Flasche unter Umrühren gemischt. Dann wird die Lösung 2h lang auf 70 °C erhitzt. Dabei löst sich  $\text{FeCl}_2$ -Pulver in der  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ -Lösung. Die resultierende Lösung ist gelb. Abb. 4.4 zeigt die hergestellte Mischung bei Raumtemperatur und 70°C.



Abb. 4.4: Der Elektrolyt (bei RT und 70 °C)



#### 4.4.1.2. Der Elektrolyt mit 0,1 M $\text{SiCl}_4$

0,679 g (0,458 mL)  $\text{SiCl}_4$ -Lösung wird  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ -Lösung (40 mol% /60 mol%) unter Umrühren bei Raumtemperatur getropft. Dann wird die Lösung 2h lang auf 70 °C erhitzt. Die resultierende Lösung ist braun. Abb. 4.5 zeigt die hergestellte Mischung bei Raumtemperatur und 70°C.



Abb. 4.5: Der Elektrolyt (bei RT und 70 °C)

#### 4.4.1.3. Der Elektrolyt mit 0,1 M $\text{FeCl}_2$ und 0,1 M bzw. 0,25 M $\text{SiCl}_4$

A) 0,507 g  $\text{FeCl}_2$ , 0,679 g (0,458 mL, dies entspricht einer  $\text{SiCl}_4$  Konzentration von 0,1 M)  $\text{SiCl}_4$ -Lösung mit 40 mL  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ -Lösung (40 mol% /60 mol%) in einer Flasche unter Umrühren dispergiert. Anschließend wird die Lösung 3h lang auf 70 °C erhitzt. Dabei ändert sich die Suspension und es entsteht eine klare, dunkelgelbe Lösung. Abb. 4.6A zeigt die hergestellte Mischung (0,1 M  $\text{SiCl}_4$ , 0,1 M  $\text{FeCl}_2$  und  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ -Lösung) bei Raumtemperatur und 70°C.

B) 0,507 g  $\text{FeCl}_2$ , 1,697 g (1,145 mL, dies entspricht einer  $\text{SiCl}_4$  Konzentration von 0,25 M)  $\text{SiCl}_4$ -Lösung werden mit 40 mL  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ -Lösung (40 mol% /60 mol%) in einer Flasche unter Umrühren dispergiert. Anschließend wird die Lösung 3h lang auf 70 °C erhitzt. Dabei ändert sich die Suspension, und es entsteht eine klare, dunkelgelbe Lösung. Abb. 4.6B zeigt die hergestellte Mischung (0,25 M  $\text{SiCl}_4$ , 0,1 M  $\text{FeCl}_2$  und  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ -Lösung) bei Raumtemperatur und 70°C.

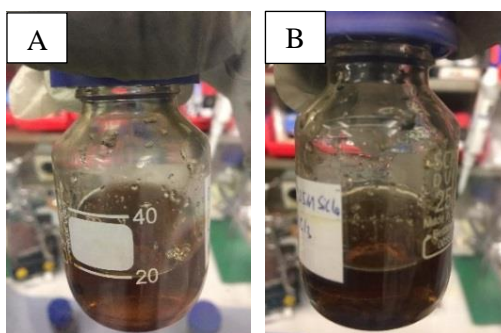


Abb. 4.6: Der Elektrolyt A) 0,1 M  $\text{SiCl}_4$  bei RT und 70 °C, B) 0,25 M  $\text{SiCl}_4$  bei RT und 70 °C

#### 4.4.2. Das System $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$

$[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  ist eine farblose oder leicht hellgelbe Flüssigkeit bei Raumtemperatur, (Schmelzpunkt: 3 °C). Das elektrochemische Fenster ist 5,7 V bei der Raumtemperatur<sup>[85]</sup>. Nach Erhitzen auf 90 °C reduziert sich die Viskosität, die Löslichkeit für die Feststoffe ( $\text{FeCl}_2$  bzw.  $\text{AlCl}_3$ ) wird erhöht. Somit können die Ionen leichter zur Elektrode wandern, um eine elektrochemische Abscheidung zu ermöglichen.



#### 4.4.2.1. Der Elektrolyt mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$

1,014 g  $\text{FeCl}_2$  werden in 40 mL  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ -Lösung dispergiert. Unter Umrühren wird die trübe Suspension auf 90-95 °C erhitzt. Nach 2 Stunden entsteht eine klare, leicht hellgelbe Lösung (Abb. 4.7B). Bei Raumtemperatur ist die hergestellte Mischung ein "weißer" Feststoff (Abb. 4.7A).

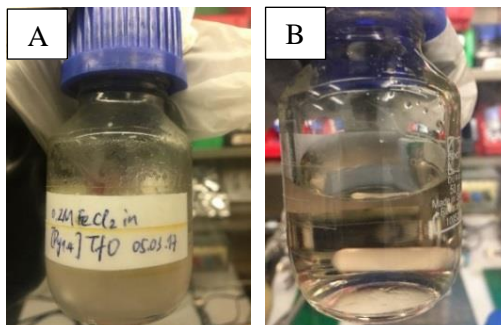


Abb. 4.7: Der Elektrolyt A) bei RT und B) bei 90-95 °C

#### 4.4.2.2. Der Elektrolyt mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ und 2,75 M $\text{AlCl}_3$

1,014 g  $\text{FeCl}_2$  werden in 40 mL  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ -Lösung unter Umrühren gemischt und auf 90-95 °C erhitzt. Nachdem sich das  $\text{FeCl}_2$ -Pulver in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  komplett aufgelöst (Abb. 4.8A) hat, werden 14,667 g  $\text{AlCl}_3$  portionsweise (jeweils ca. 3 g) in die klare, leicht hellgelbe Lösung (Abb. 4.8A) langsam zugegeben. Abb. 4.8 zeigt den Mischungsprozess von  $\text{AlCl}_3$ . Mit zunehmender Konzentration von  $\text{AlCl}_3$  (ab 1,6 M) ändert sich die Farbe der Lösung von leicht hellgelb zu braun (Abb. 4.8B, Abb. 4.8C). Bei Raumtemperatur ist die hergestellte Mischung ein "weißer" Feststoff (Abb. 4.8D).

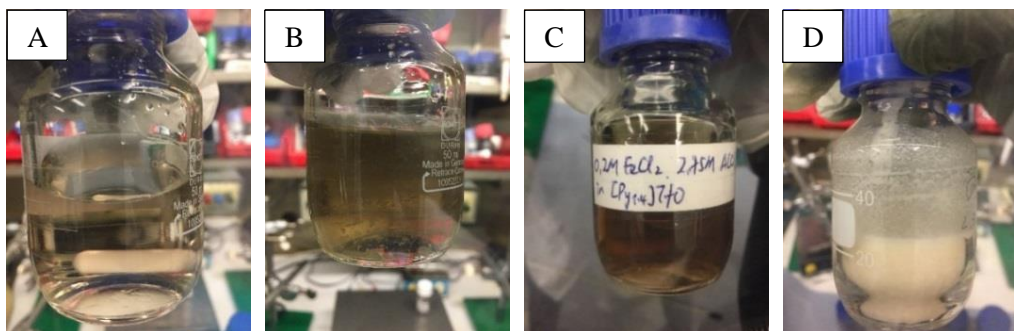


Abb. 4.8: Herstellungsprozess des Elektrolyten mit A) 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  bei 95 °C, B) 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  und 1,68 M  $\text{AlCl}_3$  bei 95 °C, C) 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  und 2,75 M  $\text{AlCl}_3$  bei 95 °C bzw. D) 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  und 2,75 M  $\text{AlCl}_3$  bei RT

#### 4.4.2.3. Die Elektrolyte mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ und verschiedenen Konzentrationen von $\text{SiBr}_4$

1,014 g  $\text{FeCl}_2$  werden mit 2,782 g (0,994 mL)  $\text{SiBr}_4$  und 40 mL  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  unter Umrühren gemischt. Dieser Elektrolyt hat eine Konzentration von 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  und 0,2 M  $\text{SiBr}_4$ . Dann werden 1,014 g  $\text{FeCl}_2$  und 1,391 g  $\text{SiBr}_4$  (0,496 mL) mit 40 mL  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  unter Umrühren gemischt, so erhält man einen Elektrolyt mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  und 0,1 M  $\text{SiBr}_4$ . Um eine Konzentration von 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  und 0,05 M  $\text{SiBr}_4$  zu erhalten, werden 1,014 g  $\text{FeCl}_2$  und 0,695 g  $\text{SiBr}_4$  (0,248 mL) in 40 mL  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  gelöst. Die

Elektrolyte werden 2h lang auf 90-95 °C erhitzt. Dabei ändert sich der Zustand der Mischung von einer Suspension zu einer klaren Lösung. Bei Raumtemperatur und bei 95 °C ist die Mischung mit 0,2 M  $\text{SiBr}_4$  eine hochviskose, rotbraune Flüssigkeit (Abb. 4.9A), die Mischung mit 0,1 M  $\text{SiBr}_4$  eine hochviskose, braune Flüssigkeit (Abb. 4.9B). Die Mischung mit 0,05 M  $\text{SiBr}_4$  ist ein gelber Feststoff (Abb. 4.9C) bei Raumtemperatur und eine braune klare Lösung bei 95°C (Abb. 4.9D).

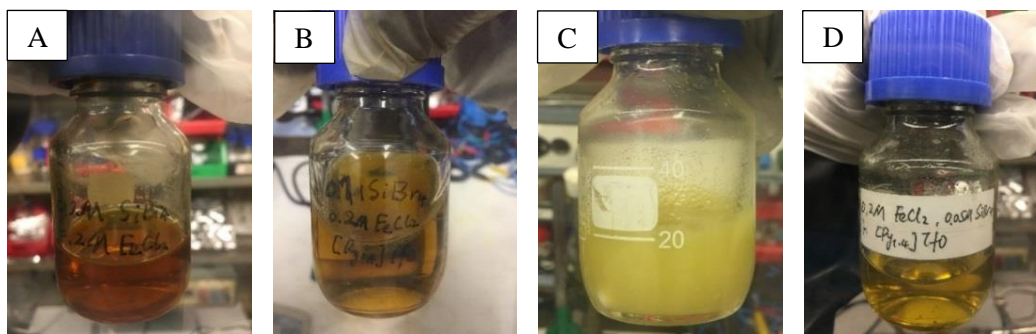


Abb. 4.9: Die Elektrolyte mit A) 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  und 0,2 M  $\text{SiBr}_4$  bei RT bzw. 95°C, B) 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  und 0,1 M  $\text{SiBr}_4$  bei RT bzw. 95 °C, C) 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  und 0,05 M  $\text{SiBr}_4$  bei RT, D) 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  und 0,05 M  $\text{SiBr}_4$  bei 95 °C

#### 4.4.2.4. Der Elektrolyt mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ , 2,75 M $\text{AlCl}_3$ und 0,2 M $\text{SiCl}_4$

1,014 g  $\text{FeCl}_2$  werden mit 40 mL  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ -Lösung unter Umrühren gemischt und auf 90-95 °C erhitzt. Anschließend werden 14,667 g  $\text{AlCl}_3$  in die klare, leicht hellgelbe Lösung portionsweise (jeweils ca. 3 g) zugegeben. Dadurch ändert sich die Farbe der Lösung von leicht hellgelb zu braun. Abschließend werden 1,359 g (0,918 mL)  $\text{SiCl}_4$  in die Lösung bei 70 °C unter Umrühren zugetropft. Abb. 4.10 zeigt die hergestellte Mischung bei Raumtemperatur und 95 °C.

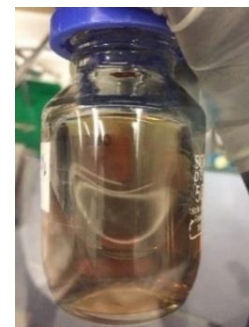


Abb. 4.10: Der Elektrolyt (bei RT und 95 °C)

#### 4.4.2.5. Der Elektrolyt mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ , 2,75 M $\text{AlCl}_3$ , 0,2 M $\text{SiCl}_4$ und Toluol

1,014 g  $\text{FeCl}_2$  werden mit 40 mL  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  unter Umrühren gemischt und auf 90-95 °C erhitzt. Anschließend werden 14,667 g  $\text{AlCl}_3$  in die klare, leicht hellgelbe Lösung portionsweise (jeweils ca. 3 g) zugegeben. Nach der Zugabe von  $\text{AlCl}_3$  ändert sich die Farbe der Lösung zu braun. Abschließend wird 1,359 g (0,918 mL)  $\text{SiCl}_4$  und 10 mL Toluol in die Lösung bei 70 °C unter Umrühren zugetropft. Die Lösung ist dunkelbraun. Abb. 4.11 zeigt die hergestellte Mischung bei Raumtemperatur und 95 °C.



Abb. 4.11: Der Elektrolyt (bei RT und 95 °C)

#### 4.4.2.6. Der Elektrolyt mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ , 2,75 M $\text{AlCl}_3$ und 0,05 M $\text{SiBr}_4$

1,014 g  $\text{FeCl}_2$  werden mit 40 mL  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  unter Umrühren gemischt und auf 90-95 °C erhitzt. Anschließend werden 14,667 g  $\text{AlCl}_3$  in die klare, leicht hellgelbe Lösung portionsweise (jeweils ca. 3 g) zugegeben. Nach der Zugabe von  $\text{AlCl}_3$  ändert sich die Farbe der Lösung zu braun. Anschließend wird 0,695 g (0,248 mL)  $\text{SiBr}_4$  in die Lösung bei 95 °C unter Umrühren zugetropft. Die Lösung wird braun bei 95 °C (Abb. 4.12B). Nach dem Abkühlen wird der Elektrolyt zu einem braunen Feststoff (Abb. 4.12A).

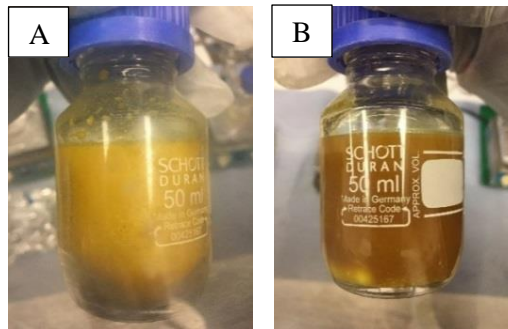


Abb. 4.12: Der Elektrolyt von 0,2 M  $\text{FeCl}_2$ , 2,75 M  $\text{AlCl}_3$  und 0,05 M  $\text{SiBr}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ -Lösung A) bei RT und B) bei 95°C

### 4.5. Aufbau der magnetischen Messung

#### 4.5.1. Instrumente

Nach der Herstellung von Fe, bzw. der FeAl-, FeSi- und FeSiAl-Legierungen mittels elektrochemischer Abscheidung werden die weichmagnetischen Eigenschaften, wie z.B. die Sättigungspolarisation, die Koerzitivität, die Permeabilität und die gesamte Verlustleistung charakterisiert. Die typischen Eigenschaften werden mit der variierten Frequenz in Hz und Amplitude in mV gemessen.



Abb. 4.13: Fotos der Bauteile für die Hysterese-Messung (vgl. Abb. 3.15): A) Spulensystem, B) Frequenzgenerator (*engl. wave-form-generator, WFG*), Analog-Digital-Wandler (*engl. analog-digital-converter, ADC*) mit CPU und RAM, C) Leistungsverstärker mit Shunt, D) Abscheideprodukt und Kupfer

In Abb. 4.13A sind die Messspulen und Kompensationsspulen, die mit Kupferdraht in gleicher Windungsdichte ( $N=19380$  1/m) gewickelt werden, um das Magnetfeld zu erzeugen, gezeigt.

Kupferplättchen mit dem Abscheideprodukt und das reine Kupferplättchen (Abb. 4.13D) in einer Länge von maximal 20 mm und Breite von 3 mm werden durch den Kunststoffträger gleichzeitig in Messspulen und Kompensationsspulen (Spulensystem) eingesteckt und in die Mitte der beiden Spulen platziert. Abb. 4.13B zeigt den Signalsender und Signalwandler des Stroms (WFG, ADC mit RAM, CPU). In Abb. 4.13C ist der Leistungsverstärker mit dem Widerstand zur Steuerung des zuführenden Stroms gezeigt. Informationen zum Anschluss der Bauteile finden sich in der Abb. 3.15. Die schwarzen Abscheideprodukte und das glänzende Kupferblech (Abb. 4.13D) werden in die Messspulen und die Kompensationsspulen platziert.

#### 4.5.2. Berechnung der Querschnittsfläche

Zur Messung der magnetischen Kennwerte (Sättigungsmagnetisierung, Koerzitivkraft usw.) werden die Parameter der Querschnittsfläche der Abscheidung benötigt. In den Versuchen liegt die Dicke des Kupferplättchens bei 0,9-0,11 mm. Dann muss die genaue Dicke des Kupferplättchens durch die Gleichung (9) berechnet werden. Das Gewicht des Kupferplättchens wird mittels Analysenwaage bestimmt.

$$L \cdot D \cdot B = \frac{m_{\text{Cu}}}{\rho_{\text{Cu}}} \quad (8) \quad \text{umformulieren zu} \quad D = \frac{m_{\text{Cu}}}{\rho_{\text{Cu}} \cdot L \cdot B} \quad (9)$$

L: Länge, D: Dicke, B: Breite,  $m_{\text{Cu}}$ : Gewicht des Kupferplättchens,  $\rho_{\text{Cu}}$ : Dichte des Kupferplättchens.

Die Probe (Abscheideprodukt mit Kupfer-Substrat) wird in 20 mm lange Teile geschnitten und mittels Analysenwaage eingewogen,  $m_{\text{nach(gemessen)}}$ . Durch Umformulierung der Gleichung (9) ergibt sich das berechnete Gewicht des 20 mm Kupfer-Substrats (L: 20 mm):

$$m_{\text{Cu}} (20 \text{ mm}) = L \cdot D \cdot B \cdot \rho_{\text{Cu}} \quad (10)$$

Das Gewicht des Abscheideproduktes auf dem 20 mm langen Kupferplättchen  $m_{\text{Abscheidung}}$ , ist die Differenz der Probe vor der Abscheidung  $m_{\text{Cu}} (20 \text{ mm})$  und nach der Abscheidung,  $m_{\text{nach(gemessen)}}$

$$m_{\text{Abscheidung}} = m_{\text{nach(gemessen)}} - m_{\text{Cu}(20 \text{ mm})} \quad (11)$$

Die allgemeine Gleichung des Volumens von der Abscheidung ist:

$$V = \frac{m_{\text{Abscheidung}}}{\rho} \quad (12)$$

$\rho$ : die Dichte der Abscheidung von reinem Fe bzw. der FeAl-, FeSi- oder FeSiAl-Legierung und

V: Volumen der Abscheidung.

Die Querschnittsfläche A kann durch die allgemeine Gleichung (13) berechnet werden.

$$A = \frac{V}{L} \quad (13)$$



L: Länge der geschnittenen Probe (20 mm), V ist das Volumen der Abscheidung.

Durch Umformulieren und Einsetzen der Gleichungen (11) und (12) in Gleichung (13) ergibt sich die Querschnittsfläche

$$A = \frac{m_{\text{nach(gemessen)}} - m_{\text{Cu(20mm)}}}{L \cdot \rho} \quad (14)$$

Durch die Eingabe der maschinell festgelegten Parameter, wie primäre Wicklungsdichte, sekundäre Wicklung, Widerstand, der berechneten Querschnittsfläche der Abscheidung, und den variierten Parametern, wie Demagnetisationsfaktor, Frequenz und Amplitude in der Software „Hysterese“ können die Hysteresekurve grafisch dargestellt und die magnetischen Kennwerte (Sättigungsmagnetisierung, Koerzitivkraft usw.) nach der Kompensation des Kupfersubstrats berechnet werden.

#### 4.5.3. Software der Messung

Für die magnetische Messung wird die Software „Hysterese“ verwendet. Abb. 4.14 zeigt die Einstellung der Parameter vor der magnetischen Messung.

- 1) Aus Gleichung (8-14) (Kap. 4.5.2) ergibt sich die Querschnittsfläche der Probe in Quadratmillimeter.
- 2) In der Software „Hysterese“ müssen die Parameter (Tab. 4.4) von ADC, der Messspule (primäre Wicklungsdichte und sekundäre Wicklung von Kupferdraht), der berechneten Querschnittsfläche der Probe, der Form des Signals (sinusförmig, rechteckig, dreieckig) und der Induktion (Frequenz und Amplitude) eingestellt werden.

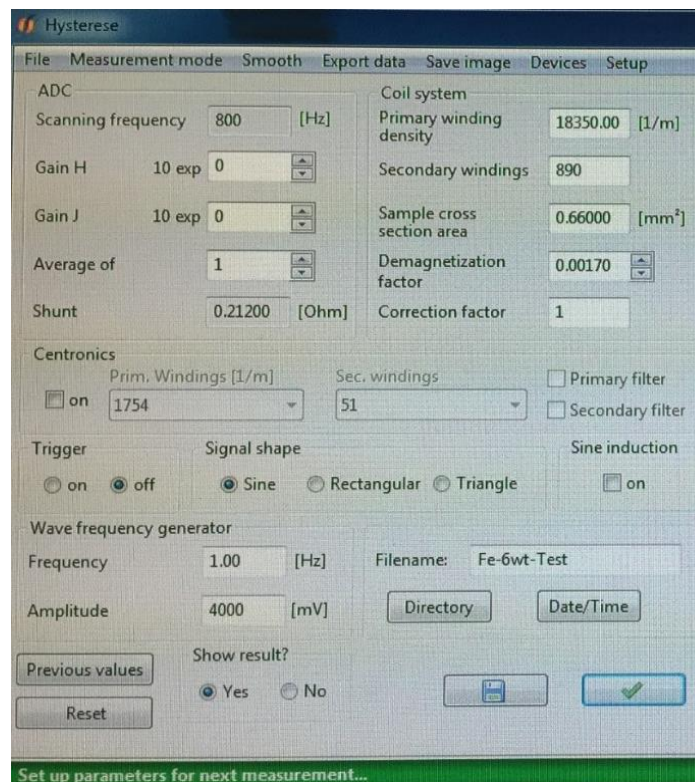


Abb. 4.14: Einstellung der Parameter vor der magnetischen Messung

Tab. 4.4 Einstellung der Parameter vor der magnetischen Messung

ADC (Analog-Digital- Wandler)	Gain H	Magnetische Feldstärke
	Gain J	Polarisation
Coil system (Spulensystem)	Primary winding density	Primäre Wicklungsdichte von Kupferdraht
	Secondary windings	Sekundäre Wicklung von Kupferdraht
	Sample cross section area	Der berechneten Querschnittsfläche der Probe
	Demagnetization factor	Entmagnetisierungsfaktor
Signal shape (Form des Signals)	Sine	Sinus- und Cosinuswelle
	Rectangular	Rechteckige Welle
	Triangle	Dreieckswelle
Wave frequency generator (Frequenzgenerator)	Frequency	Frequenz
	Amplitude	Amplitude

- 3) Die Abbildungen 4.15, 4.16 und 4.17 zeigen ein Beispiel der Ergebnisse der magnetischen Messung. Nach der Messung werden der Verlauf der Hysteresekurve (Abb. 4.15), das Signal bei der Messung (Abb. 4.16) und die magnetischen Kennwerte (Abb. 4.17) anhand der eingestellten Parameter gezeigt.

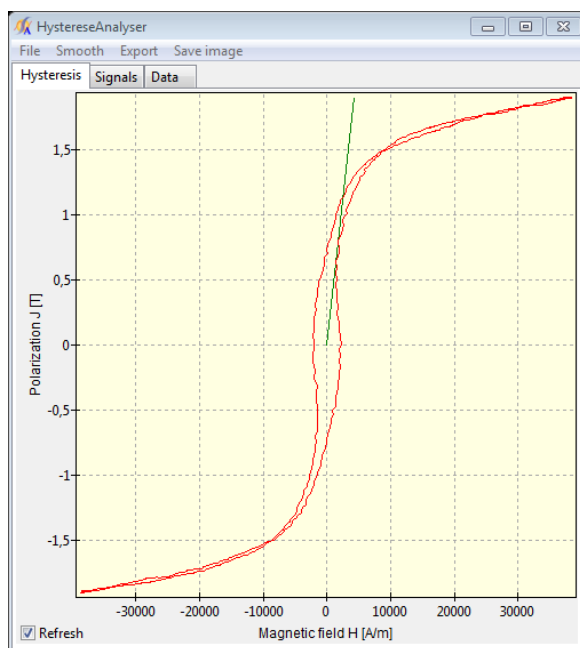


Abb. 4.15: Hysteresekurve

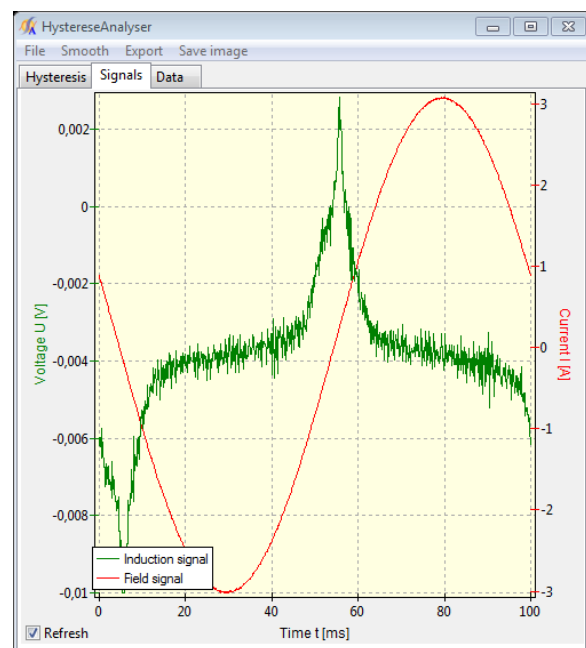


Abb. 4.16: Das Signal bei der Messung

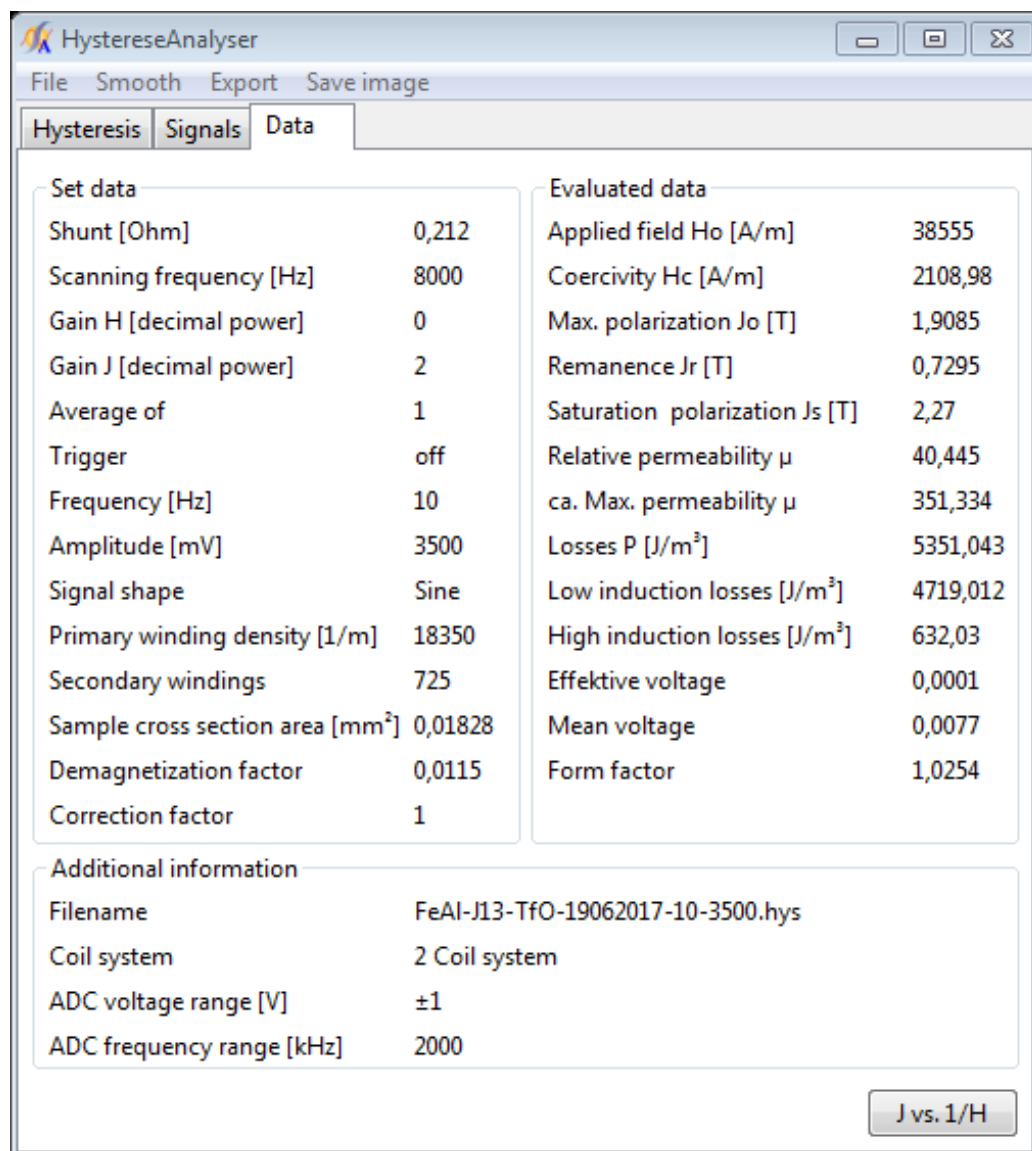


Abb. 4.17: Die magnetischen Kennwerte nach der Messung

## 5. Durchführung, Ergebnisse und Diskussion

### 5.1. Versuche im System $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ (40 mol% /60mol%)

In dieser Arbeit wird das System  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  zur Synthese der Fe-, FeAl-, FeSiAl- und Si-Abscheidungen ausgewählt. Die folgenden Elektrolyte werden für die Abscheidungen verwendet.

- Fe-, FeAl-Abscheidung:  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  mit 0,1 M  $\text{FeCl}_2$
- FeSiAl-Abscheidung:  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  mit 0,1 M  $\text{FeCl}_2$  und 0,1 M  $\text{SiCl}_4$  bzw. 0,25 M  $\text{SiCl}_4$
- Si-Abscheidung:  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  mit 0,1 M  $\text{SiCl}_4$

Nach der Abscheidung werden REM- und EDX-Analysen von Dipl.-Ing. (FH) Silvia Löffelholz und eine XRD-Analyse von Dr. Giridhar Pulletikurthi erstellt.

#### 5.1.1. Infrarot- und Raman-spektroskopische Untersuchung von $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$

Vor der Abscheidung wird die Mischung von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}$  und  $\text{AlCl}_3$  mittels Infrarot- und Raman-Spektroskopie untersucht, ob sich elektroaktive Aluminium-Komplexe und  $\text{AlCl}_4$ -Anionen in der Mischung befinden.

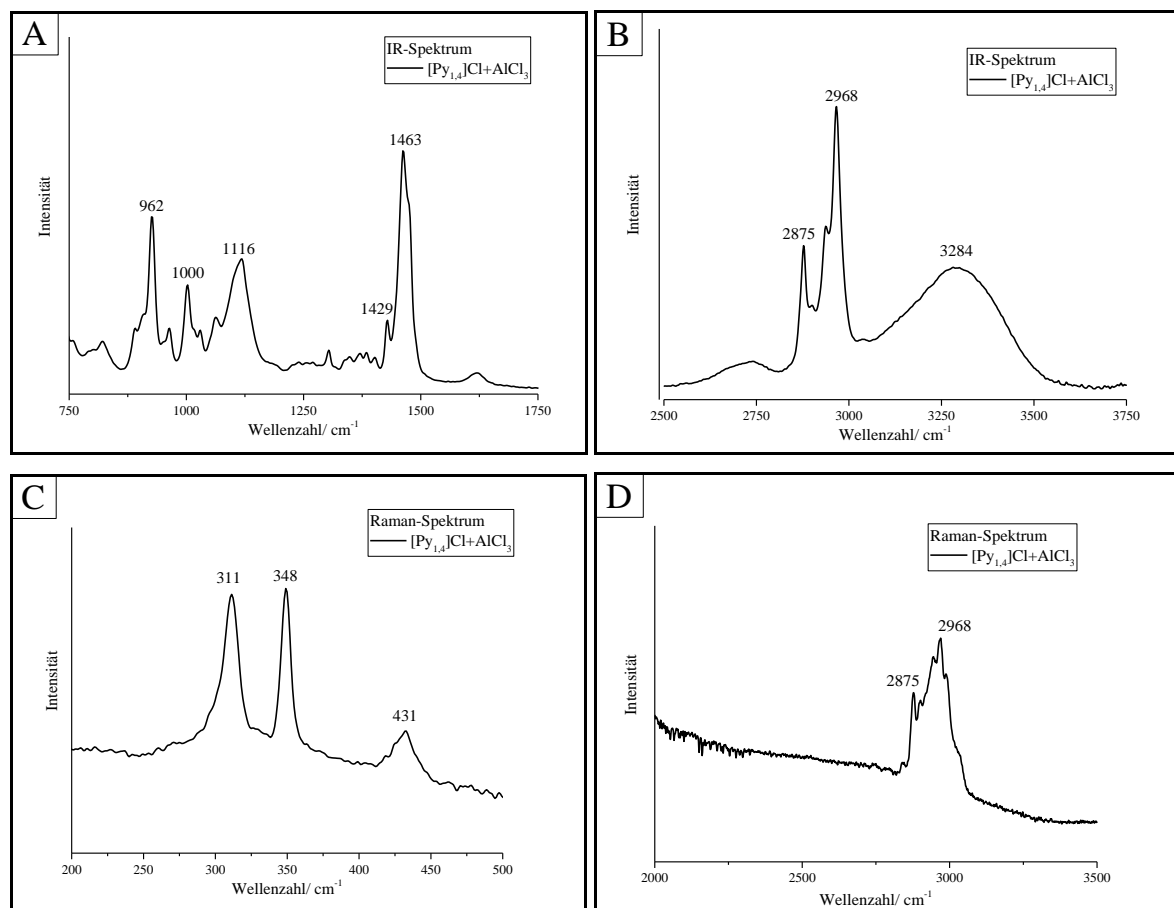


Abb. 5.1: Infrarot- und Raman-Spektren von 40 mol% /60 mol%  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ , A) IR-Spektrum im Wellenzahlbereich von 750-1750  $\text{cm}^{-1}$ , B) IR-Spektrum im Wellenzahlbereich von 2500-3750  $\text{cm}^{-1}$ , C) Raman-Spektrum im Wellenzahlbereich von 200-500  $\text{cm}^{-1}$ , D) Raman-Spektrum im Wellenzahlbereich von 2000-3500  $\text{cm}^{-1}$



Abb. 5.1A und Abb. 5.1B zeigen das Infrarot-Spektrum der Mischung  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  mit 40:60 mol% im Wellenzahlbereich zwischen  $750\text{ cm}^{-1}$  und  $3750\text{ cm}^{-1}$ . Die asymmetrischen Schwingungen von  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Bindungen werden bei  $2968\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Die Frequenz der symmetrischen Streckschwingungen von C-C-, C-N- und  $\text{CH}_2$ -Bindungen liegen bei  $1000\text{ cm}^{-1}$ ,  $1116\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $2875\text{ cm}^{-1}$ . Bei den Frequenzen von  $1429\text{ cm}^{-1}$  und  $1463\text{ cm}^{-1}$  finden sich die antisymmetrischen Deformationsschwingungen der  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Bindung <sup>[90]</sup>. Die symmetrische Streckschwingung des  $\text{AlCl}_4$ -Komplexes kann bei  $962\text{ cm}^{-1}$  liegen <sup>[105]</sup>. Abb. 5.1C und Abb. 5.1D zeigen das Raman-Spektrum des Systems von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  mit dem Wellenzahlbereich zwischen  $200\text{ cm}^{-1}$  und  $3500\text{ cm}^{-1}$ . Bei  $311\text{ cm}^{-1}$  liegt das  $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]$ -Anion und bei  $348\text{ cm}^{-1}$  das  $[\text{AlCl}_4]$ -Anion <sup>[105-108]</sup>. Nach Zugabe von  $\text{AlCl}_3$  zur ionischen Flüssigkeit  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}$  kann sich der Komplex der elektroaktiven Spezies mit  $\text{AlCl}_4$ -Anion bilden, d. h. Aluminium kann in diesem System elektrochemisch abgeschieden werden. Die  $\text{CH}_2$ - bzw.  $\text{CH}_3$ -Bindungen liegen jeweils bei  $2875\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $2968\text{ cm}^{-1}$ .

### 5.1.2. Fe/FeAl-Abscheidung aus $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ mit 0,1 M $\text{FeCl}_2$

#### 5.1.2.1. Zyklovoltammetrie

Zur Abscheidung von Fe oder einer FeAl-Legierung wird der Elektrolyt mit 0,1 M  $\text{FeCl}_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  verwendet. Vor der Abscheidung wird die Zyklovoltammetrie zur Bestimmung des Reduktionspeaks für Fe oder der FeAl-Legierung durchgeführt. Bei Raumtemperatur ist der Elektrolyt eine hochviskose Flüssigkeit. Für die CV-Messung muss der Elektrolyt auf  $70\text{ °C}$  erhitzt werden. Als Arbeitselektrode werden ein Kupferplättchen, als Referenzelektrode ein Platindraht und als Gegenelektrode ein Eisenplättchen verwendet.

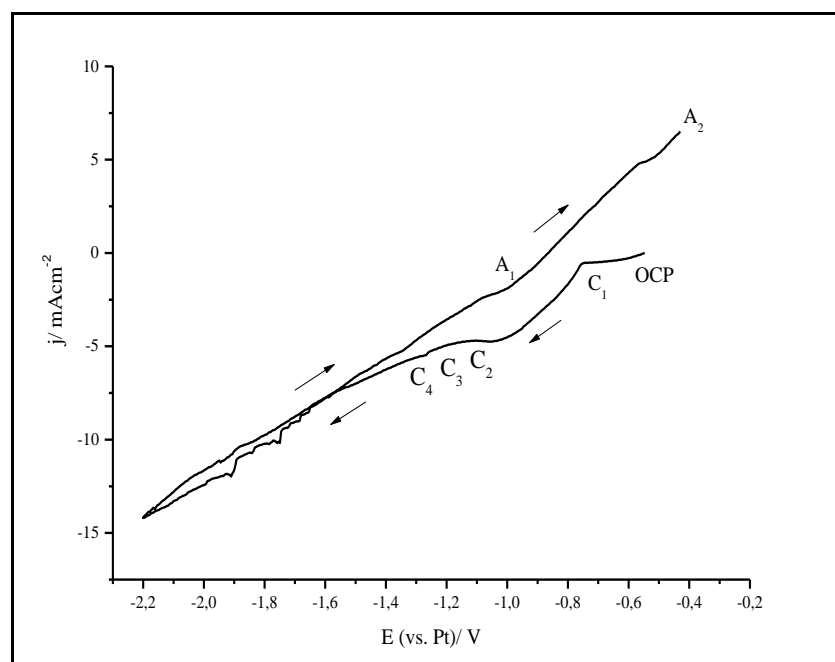


Abb. 5.2: CV von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  mit 0,1 M  $\text{FeCl}_2$  bei  $70\text{ °C}$  auf dem Kupferplättchen

Abb. 5.2 zeigt das Zyklovoltammogramm (CV) von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  mit 0,1 M  $\text{FeCl}_2$  bei 70 °C auf Kupferplättchen. Das Potential wird zwischen -2,2 V und -0,4 V (OCP) bei einer Scangeschwindigkeit von 10 mV/s verändert. Im kathodischen Hinlauf steigt die Stromdichte bei einem negativen Potential, aber die Reduktionspeaks sind nicht deutlich zu erkennen. Vier Reduktionsprozesse bei -0,7 V ( $\text{C}_1$ ), -1,1 V ( $\text{C}_2$ ), -1,2 V ( $\text{C}_3$ ) und -1,3 V ( $\text{C}_4$ ) werden für die Abscheidung ausgewählt, um die Struktur und Zusammensetzung der Probe zu untersuchen. Beim Oxidationspeak bei -0,9 V kann das abgeschiedene Material (Fe oder Al) oxidiert werden. Bei -0,3 V findet die Oxidation von Eisen(II) zu Eisen(III) bzw. die Oxidation des Kupferplättchens statt. Mittels REM und EDX-Spektroskopie können die Oberfläche bzw. die Zusammensetzung der Probe bei dem jeweiligen Potential charakterisiert werden.

#### 5.1.2.2. Mikroskopische Oberfläche und Zusammensetzung

Die vertikalen und horizontalen Abscheidungen werden bei 70 °C 1 Stunde lang mit dem ausgewählten Potential (-0,7 V, -1,1 V, -1,2 V bzw. -1,3 V) durchgeführt. Nach der Abscheidung sind die Kupferplättchen mit der schwarzen oder grauen Substanz vollständig bedeckt. Die Oberflächen sind glatt und glänzend. Die Proben werden mit Isopropanol in der Handschuhbox dreimal gewaschen und in der Schleuse der Handschuhbox unter Vakuum getrocknet. Die Oberfläche und Zusammensetzung der Probe werden mit REM und EDX-Spektroskopie analysiert. Abb. 5.3 zeigt die Struktur der Oberfläche der Abscheidung bei den unterschiedlichen Potentialen.

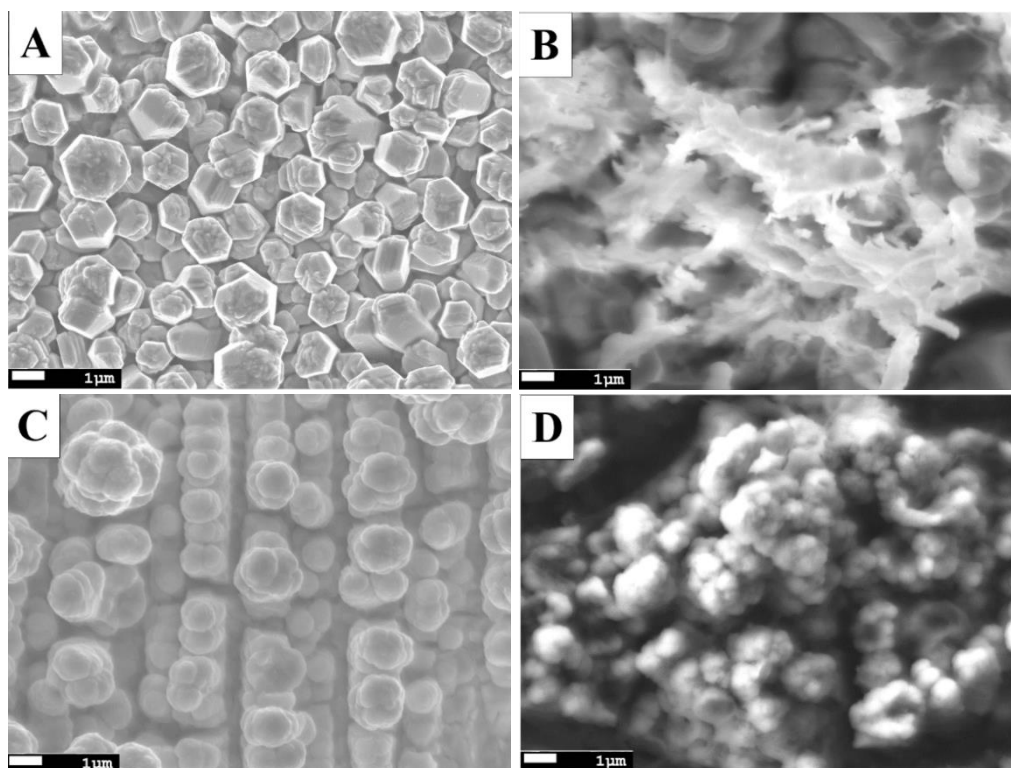


Abb. 5.3: REM-Aufnahmen des abgeschiedenen Materials aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ -Lösung mit 0,1 M  $\text{FeCl}_2$  bei 70 °C während einer Stunde auf dem Kupferplättchen bei A) -0,7 V, B) -1,1 V, C) -1,2 V bzw. D) -1,3 V

Mittels REM ergibt sich eine Größe der Partikel von ungefähr 2-4  $\mu\text{m}$ . Bei unterschiedlichen Potentialen erhält man unterschiedliche Strukturen. Tab. 5.1 zeigt die EDX-Analyse der Oberfläche der Proben als Angaben des prozentualen Anteils der Elemente in der Abscheidung.

Tab. 5.1: EDX-Analyse der Abscheidungsprodukte aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ -Lösung mit 0,1 M  $\text{FeCl}_2$

Potential	Fe [Atom %]	Al [Atom %]	O [Atom %]
-0,7 V ( $\text{C}_1$ )	93,3	-	5,2
-1,1 V ( $\text{C}_2$ )	76,3	3,1	17,4
-1,2 V ( $\text{C}_3$ )	63,9	11,8	15,0
-1,3 V ( $\text{C}_4$ )	16,6	22,3	59,7

Bei -0,7 V (Abb. 5.3A) sind hexagonale Partikel zu erkennen. Aus der EDX-Analyse geht hervor, dass es sich bei den hexagonalen Blättchen um Eisen handelt. Ab -1,1 V findet man sowohl Fe als auch Al. Mit negativeren Potentialen bei -1,1 V ( $\text{C}_2$ ), -1,2 V ( $\text{C}_3$ ), -1,3 ( $\text{C}_4$ ) nimmt der Aluminiumgehalt in der FeAl-Legierung zu. Im Gegensatz nimmt der Eisengehalt in der Abscheidung ab. Aus der EDX-Analyse ergibt sich für die abgeschiedenen amorphen Partikel (Abb. 5.3B) ein Eisengehalt von ca. 76 Atom% und ein geringer Aluminiumgehalt von ca. 3 Atom%. Bei zunehmendem Aluminiumgehalt der FeAl-Legierung von ca. 10-23 Atom% (Abb. 5.3C, Abb. 5.3D) werden die abgeschiedenen Partikel kugelförmig. Durch Eisen und Aluminium sind diese sehr empfindlich gegen Sauerstoff. Die Probe wird leicht oxidiert, nachdem sie aus der Handschuhbox entnommen wurde. Die Fe- und FeAl-Abscheidungsprodukte enthalten noch ca. 2 Atom% Chlorid nach dem Waschen, das aus dem Elektrolyt von  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$  oder ionischer Flüssigkeit kommen kann. Durch die Versuche wird nachgewiesen, dass Fe und die FeAl-Legierung aus Elektrolyt  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ -Lösung mit 0,1 M  $\text{FeCl}_2$  bei 70 °C hergestellt werden können. Der Eisen- und Aluminiumgehalt in der FeAl-Legierung kann mit dem Abscheidungspotential gesteuert werden.

### 5.1.2.3. Strukturaufklärung der Fe/FeAl-Abscheidung

Mit der XRD-Analysemethode kann nachgewiesen werden, dass es sich bei den Abscheidungsprodukten um elementares Eisen und Aluminium handelt und ob die abgeschiedenen Partikeln (Fe oder FeAl) kristallin sind. Die vertikalen bzw. horizontalen Abscheidungen von Eisen erfolgen bei 70 °C und -0,7 V für 2 Stunden. Die vertikalen bzw. horizontalen Abscheidungen der FeAl-Legierung werden bei 70 °C und -1,1 V für 2 Stunden durchgeführt. Die XRD-Messung wird mit Hilfe von  $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ) mit 40 kV/40 mA und zwischen 10° und 100° mit einer Winkeländerung von 0,02° in 5 s durchgeführt.

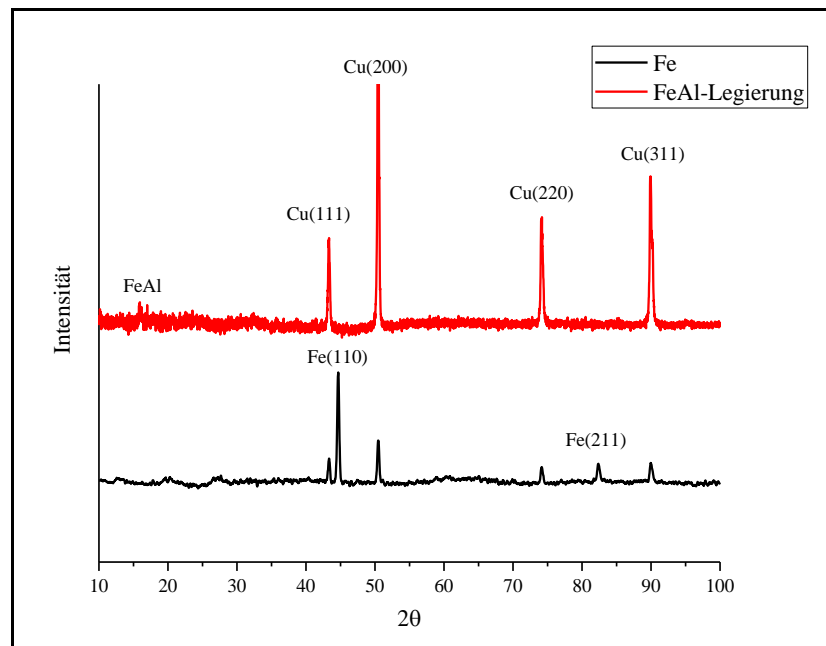


Abb. 5.4: XRD von Fe- bzw. FeAl-Legierung mit 3 Atom% Aluminium

Abb. 5.4 zeigt das Diffraktogramm der Fe-Abscheidung (schwarze Kurve) und der FeAl-Abscheidung (rote Kurve) zwischen  $10^\circ$  und  $100^\circ$ . Im XRD sind vier starke Beugungspeaks von Cu(111), Cu(200), Cu(220) und Cu(311) zu sehen. Nach der Abscheidung von Eisen (schwarze Kurve) werden auch Beugungspeaks von Kupfer (ICOD: 00-002-1225) detektiert. Das bedeutet, dass die Abscheidung auf der Kupferelektrode dünn ist. Zusätzlich treten die charakteristischen Beugungspeaks ( $44,67^\circ$  und  $82,35^\circ$ ) von Eisen (Referenz Code: 96-900-6588) auf. Die abgeschiedenen Eisen-Partikel sind kubisch. Mit Hilfe der Scherrer-Gleichung kann man die Partikelgröße zu ca. 30 nm berechnen. Die rote Kurve zeigt das XRD der FeAl-Legierung mit ca. 3 Atom% Aluminium, hier finden sich nur die vier starken Beugungspeaks von Kupfer. Ein schwacher Beugungspeak liegt bei  $15,89^\circ$ . Es wäre möglich, dass es sich um eine FeAl-Legierung handelt. Auf der REM-Aufnahme erkennt man, dass die abgeschiedenen Partikel der FeAl-Legierung mit ca. 3 Atom% Aluminium nicht kristallin, sondern vermutlich amorph sind, dann kann kein Beugungspeak erscheinen. Die Dicke der Abscheidung spielt eine große Rolle bei der XRD-Messung. Nach der Abscheidung ist das Kupferplättchen mit den abgeschiedenen Partikeln vollständig bedeckt, aber die Dicke der Abscheidung ist noch dünn. Die Röntgenstrahlung dringt durch die abgeschiedenen Fe- bzw. FeAl-Abscheidung durch, dann kann Kupfer detektiert werden. Mittels REM sind Risse auf der Oberfläche nach der Trocknung zu erkennen. Auf diese Weise können die Beugungspeaks der Kupferelektrode in den Proben mit abgeschiedenem Fe bzw. FeAl-Abscheideprodukt gefunden werden. Für die Strukturaufklärung (XRD-Messung) und die magnetischen Messungen (Hystereschreiber-System) werden dicke Abscheide-Produkte benötigt. Bei der Abscheidung für eine längere Zeit (ca. 3 Stunde) erhält man ebenfalls nur eine dünne Schicht. Aus diesem Grund können die magnetischen Kennwerte vom abgeschiedenem Fe bzw. des FeAl-Abscheideproduktes leider nicht charakterisiert werden.

### 5.1.3. FeSiAl-Abscheidung aus $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ mit 0,1 M $\text{FeCl}_2$ und 0,1 M $\text{SiCl}_4$

#### 5.1.3.1. Zyklovoltammetrie

Zur Abscheidung einer FeSiAl-Legierung wird der Elektrolyt  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  mit 0,1 M  $\text{FeCl}_2$  und 0,1 M  $\text{SiCl}_4$  verwendet. Vor der Abscheidung wird der Reduktionspeak für die FeSiAl-Legierung mit Hilfe der Zyklovoltammetrie bestimmt. Bei Raumtemperatur ist dieser Elektrolyt eine hochviskose Flüssigkeit. Für die CV-Messung muss der Elektrolyt auf 70 °C erhitzt werden. Als Arbeitselektrode wird ein Kupferplättchen, als Referenzelektrode ein Platindraht und als Gegenelektrode ein Aluminiumdraht verwendet.

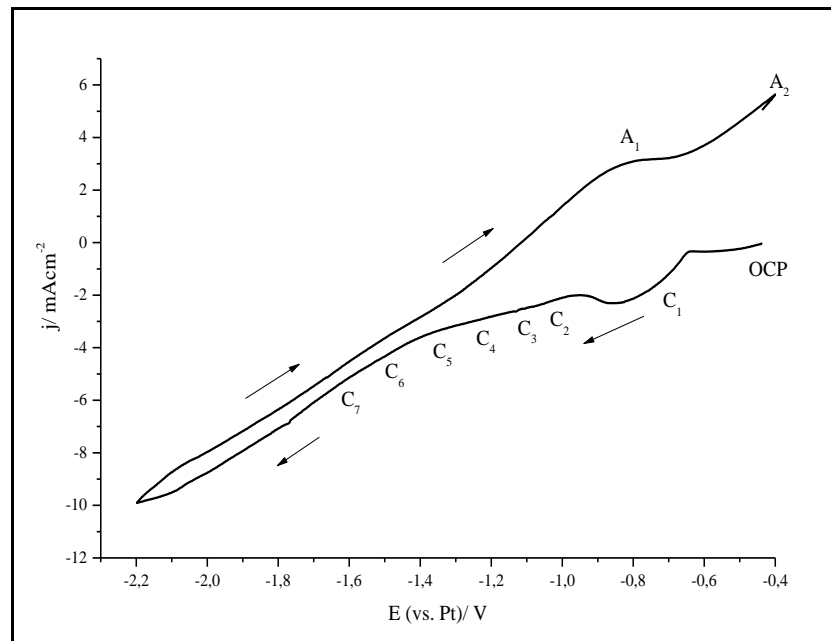


Abb. 5.5: CV von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  mit 0,1 M  $\text{FeCl}_2$  und 0,1 M  $\text{SiCl}_4$  bei 70 °C auf dem Kupferplättchen

Abb. 5.5 zeigt den Verlauf des Zyklovoltammogramms von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  mit 0,1 M  $\text{FeCl}_2$  und 0,1 M  $\text{SiCl}_4$  bei 70 °C auf dem Kupferplättchen. Das Potential wird zwischen -2,2 V und -0,4 V (OCP) bei einer Scangeschwindigkeit von 10 mV/s eingestellt. Im kathodischen Hinlauf steigt die Stromdichte bei einem negativen Potential. Der Oxidationspeak bei -0,8 V ( $A_1$ ) kann durch die abgeschiedenen Partikel (Fe, Al) verursacht werden. Bei -0,4 V ( $A_2$ ) werden die zweiwertigen Eisenionen weiter oxidiert. Die Reduktionspeaks sind nicht deutlich zu erkennen. Bei -0,7 V ( $C_1$ ) ist die Fe-Abscheidung. Im Versuch werden sechs Potentiale von -1,0 V ( $C_2$ ), -1,1 V ( $C_3$ ), -1,2 V ( $C_4$ ), -1,3 V ( $C_5$ ), -1,5 V ( $C_6$ ) und -1,6 V ( $C_7$ ) für die Abscheidung ausgewählt, um die FeSiAl-Legierung herstellen zu können. Die Struktur und Zusammensetzung der Probe bei dem jeweiligen Potential werden mittels REM und EDX-Spektroskopie charakterisiert.

#### 5.1.3.2. Mikroskopische Oberfläche und Zusammensetzung

Die vertikalen und horizontalen Abscheidungen werden bei 70 °C 1 Stunde lang mit dem ausgewählten Potential (-1,0 V, -1,1 V, -1,2 V, -1,3 V, -1,5 V bzw. -1,6 V) durchgeführt. Nach der Abscheidung sind

die Kupferplättchen mit der schwarzen Substanz vollständig bedeckt. Die Oberfläche ist glatt und glänzend. Nach der Abscheidung werden die Proben mit Isopropanol in der Handschuhbox dreimal gewaschen und in der Schleuse der Handschuhbox unter Vakuum getrocknet. Die Oberfläche der Probe wird mittels REM analysiert. Die Abb. 4.6 zeigt die Struktur der Oberfläche der Abscheidung bei den unterschiedlichen Potentialen.

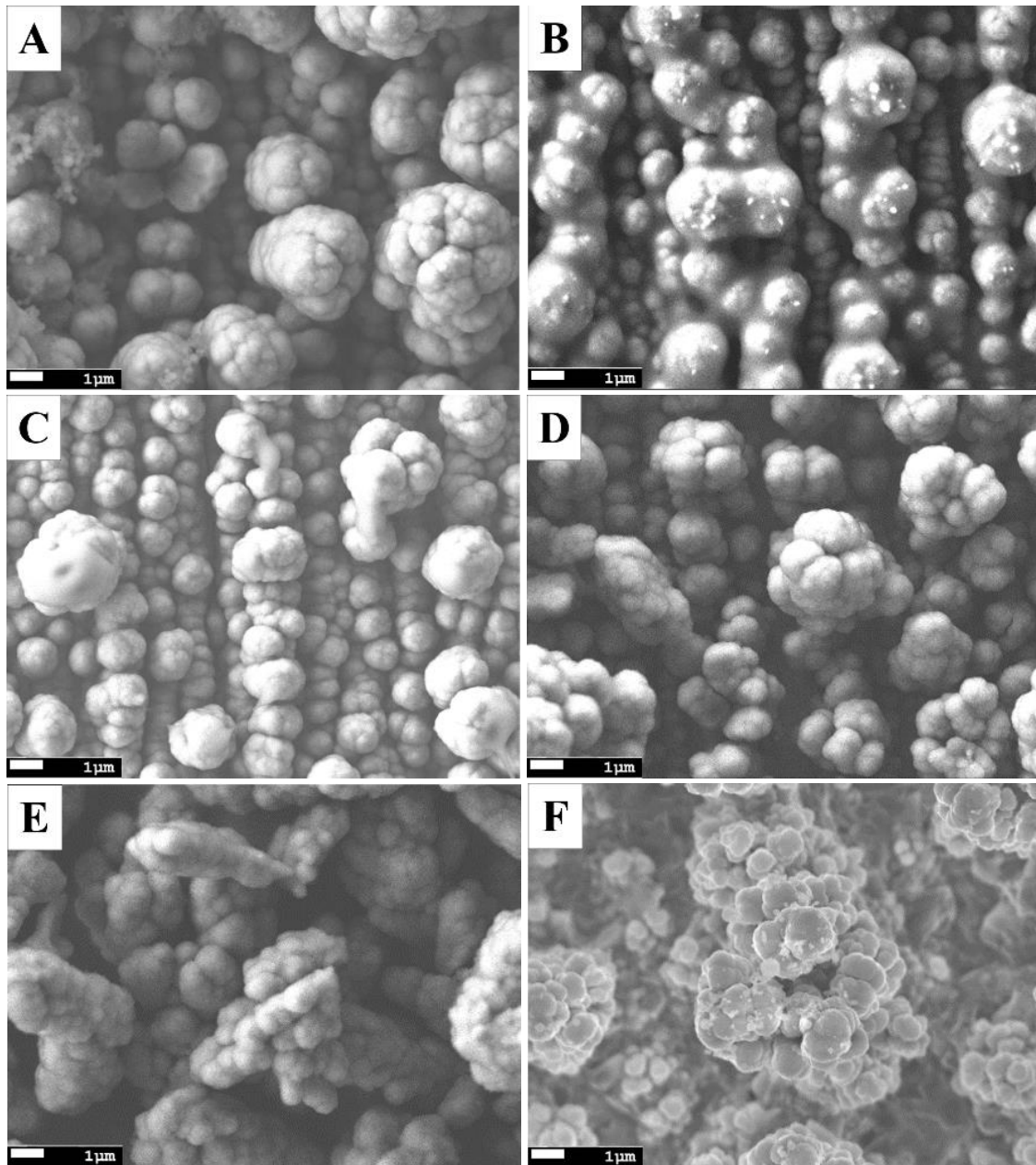


Abb. 5.6: REM-Aufnahmen des abgeschiedenen Materials aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  mit 0,1 M  $\text{FeCl}_2$  und 0,1 M  $\text{SiCl}_4$  bei 70 °C während 1 Stunde auf dem Kupferplättchen bei A) -1,0 V, B) -1,1 V, C) -1,2 V, D) -1,3 V E) -1,5 V bzw. F) -1,6 V

Mittels REM lässt sich die Größe der Partikel zu ungefähr 10 µm abschätzen. Bei den unterschiedlichen Potentialen werden ähnliche Strukturen der abgeschiedenen Partikel erhalten. Die abgeschiedenen Partikel sehen wie Baumwolle (Abb. 5.6A-F) aus. Es wurde eine EDX-Analyse durchgeführt. Die Tab. 5.2 zeigt die in der Probe gefundenen Elemente.

Tab. 5.2: EDX-Analyse der Abscheideprodukte aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  mit 0,1 M  $\text{FeCl}_2$  und 0,1 M  $\text{SiCl}_4$

Potential	Fe [Atom %]	Al [Atom %]	Si [Atom %]	O [Atom %]	Cl [Atom %]
-1,0 V ( $\text{C}_2$ )	35,5	20,8	-	32,2	10,5
-1,1 V ( $\text{C}_3$ )	40,8	18,9	-	16,9	20,1
-1,2 V ( $\text{C}_4$ )	38,9	15,3	-	29,6	15,3
-1,3 V ( $\text{C}_5$ )	20,5	22,1	-	44,8	10,0
-1,5 V ( $\text{C}_6$ )	34,1	23,5	-	29,5	12,1
-1,6 V ( $\text{C}_7$ )	10,5	19,1	-	53,5	16,1

Mit negativeren Potentialen nimmt der Eisengehalt in der Abscheidung ab und der Aluminiumgehalt (ca. 20 Atom%) in der Legierung bleibt fast konstant. Die Legierung enthält einen hohen Sauerstoffgehalt, weil Eisen und Aluminium leicht durch Sauerstoff oxidiert werden. Chlorid (ca. 12-20 Atom%) wird in den Abscheideprodukten gefunden, das aus dem Elektrolyt von  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$  oder ionischer Flüssigkeit  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}$  stammt. Bei den negativen Potentialen werden nur die FeAl-Legierungen und kein Silizium abgeschieden. Es ist möglich, dass die Konzentration von  $\text{SiCl}_4$  zu niedrig ist. Daher soll versucht werden, die FeSiAl-Legierung mit dem Elektrolyt  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  mit 0,1 M  $\text{FeCl}_2$  und 0,25 M  $\text{SiCl}_4$  durch elektrochemische Abscheidung herzustellen.

#### 5.1.4. FeSiAl-Abscheidung aus $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ mit 0,1 M $\text{FeCl}_2$ und 0,25 M $\text{SiCl}_4$

##### 5.1.4.1. Zyklovoltammetrie

Um Silizium in der FeSiAl-Legierung abscheiden zu können, wird die Konzentration von  $\text{SiCl}_4$  im Elektrolyt erhöht. Daher wird zur Herstellung der FeSiAl-Legierung durch elektrochemische Abscheidung der Elektrolyt  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  mit 0,1 M  $\text{FeCl}_2$  und 0,25 M  $\text{SiCl}_4$  verwendet. Zunächst wird eine Zyklovoltammetrie durchgeführt. Bei Raumtemperatur ist der Elektrolyt eine hochviskose Flüssigkeit. Für die CV-Messung muss der Elektrolyt auf 70 °C erhitzt werden. Als Arbeitselektrode dient ein Kupferplättchen, als Referenzelektrode ein Platindraht und als Gegenelektrode wird ein Aluminiumdraht verwendet.

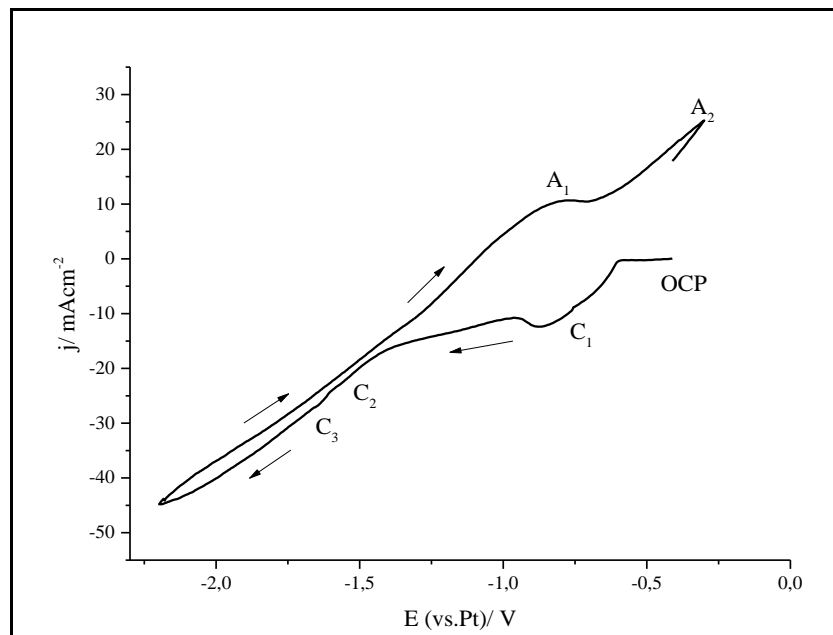


Abb. 5.7: CV von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  mit 0,1 M  $\text{FeCl}_2$  und 0,25 M  $\text{SiCl}_4$  bei 70 °C auf dem Kupferplättchen

Abb. 5.7 zeigt den Verlauf des Zyklovoltammogramms von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  mit 0,1 M  $\text{FeCl}_2$  und 0,25 M  $\text{SiCl}_4$  bei 70 °C auf dem Kupferplättchen. Das Potential wird zwischen -2,2 V und -0,4 V (OCP) bei einer Scangeschwindigkeit von 10 mV/s eingestellt. Im kathodischen Hinlauf steigt die Stromdichte bei einem negativen Potential. Die Stromdichte, die man mit dem Elektrolyt mit 0,25 M  $\text{SiCl}_4$  erhält, ist größer als die Stromdichte, die man mit dem Elektrolyt mit 0,1 M  $\text{SiCl}_4$  erreicht. Die Reduktionspeaks sind nicht deutlich zu erkennen. Bei -0,7 V ( $\text{C}_1$ ) findet die Fe-Abscheidung statt. Zwei Reduktionspeaks bei -1,50 V ( $\text{C}_2$ ) und -1,60 V ( $\text{C}_3$ ) werden für die Abscheidung ausgewählt, um die FeSiAl-Legierung zu erhalten. Der Oxidationspeak bei -0,8 V ( $\text{A}_1$ ) kann durch die Oxidation der abgeschiedenen Partikel verursacht werden. Bei -0,4 V ( $\text{A}_2$ ) findet die weitere Oxidation von zweiwertigen Eisenionen statt. Die Struktur der Abscheidung bei dem jeweiligen Potential wird mittels REM untersucht. Außerdem wird die Zusammensetzung der Probe mittels EDX analysiert.

#### 5.1.4.2. Mikroskopische Oberfläche und Zusammensetzung

Die vertikalen und horizontalen Abscheidungen werden bei 70 °C 1 Stunde lang mit dem ausgewählten Potential von -1,5 V ( $\text{C}_2$ ) bzw. -1,6 V ( $\text{C}_3$ ) durchgeführt. Die Oberfläche der Probe ist glanzlos und rau. Die Kupferplättchen sind mit einer schwarzen Substanz bedeckt. Nach der Abscheidung werden die Proben mit Isopropanol und Dichlormethan in der Handschuhbox dreimal gewaschen und in der Schleuse der Handschuhbox unter Vakuum getrocknet. Die Oberfläche der Probe wird mittels REM analysiert. Abb. 5.8 zeigt die Struktur der Oberfläche der Abscheidungen bei den jeweiligen unterschiedlichen Potentialen.



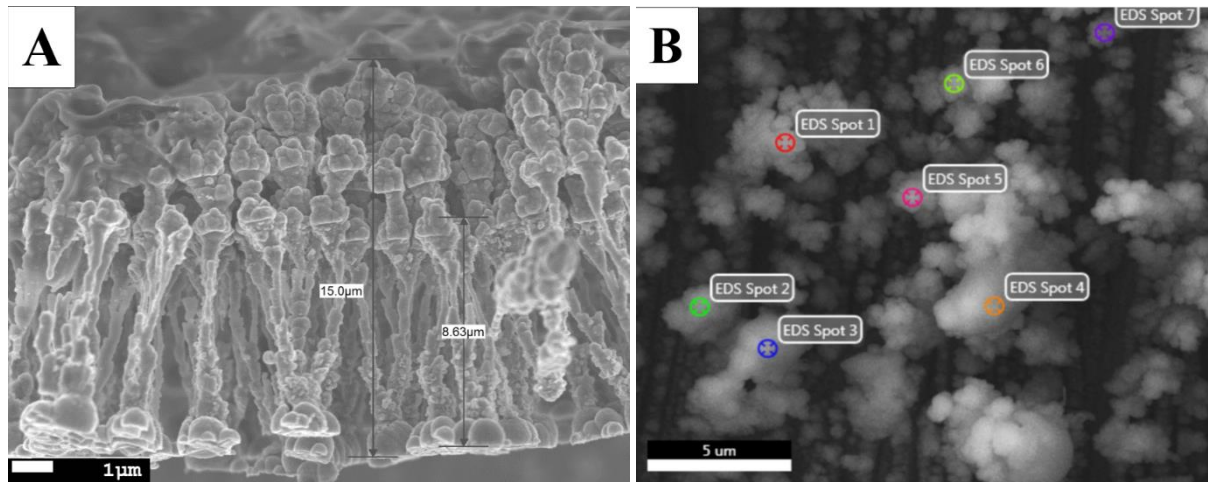


Abb. 5.8: REM-Aufnahmen der Abscheidung aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  mit 0,1 M  $\text{FeCl}_2$  und 0,25 M  $\text{SiCl}_4$  bei 70 °C für 1 Stunde auf dem Kupferplättchen bei A) -1,5 V, bzw. B) -1,6 V

Mittels REM wird die Oberfläche (Abb. 5.8A, Abb. 5.8B) der Abscheidung bei -1,5 V und bei -1,6 V gezeigt. Abb. 5.8A zeigt die abgeschiedenen Partikel: längliche Gebilde. Die Dicke liegt zwischen 8-15 µm. Abb. 5.8B zeigt die Oberfläche und die Zusammensetzung des Abscheideproduktes bei -1,6 V (Die Messpunkte von EDS Spot 1-7 werden für die Zusammensetzung erfasst). Die abgeschiedenen Partikel sind kugelförmig mit einem Durchmesser von ungefähr 0,4 µm.

Tab. 5.3: EDX-Analyse der Abscheideprodukte aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  mit 0,1 M  $\text{FeCl}_2$  und 0,25 M  $\text{SiCl}_4$

Potential	Fe [Atom %]	Al [Atom %]	Si [Atom %]	O [Atom %]	Cl [Atom %]
-1,5 V ( $\text{C}_2$ )	15,9	53,7	-	21,9	3,3
-1,6 V ( $\text{C}_3$ )	13,3	41,3	-	31,1	5,8

Tab. 5.3 zeigt die Angaben der prozentualen Zusammensetzung in der Abscheidung. Bei dem Abscheidungspotential von -1,5 V ( $\text{C}_2$ ) und -1,6 V ( $\text{C}_3$ ) wird eine FeAl-Legierung hergestellt. Silizium wird nicht abgeschieden. Die FeAl-Legierungen enthalten einen hohen Sauerstoff- (20-30 Atom%) und Aluminiumgehalt (40-50 Atom%). Der Gehalt von Eisen ist gering (ca. 15 Atom%). Beim Waschen mit Isopropanol fallen die abgeschiedenen Partikel vom Kupfer-Substrat ab, und es findet sich die ionische Flüssigkeit im Abscheideprodukt (der Kohlenstoffgehalt von ca. 7-10 Atom%). Um die Frage zu klären, ob Silizium abgeschieden werden kann, wird der Elektrolyt nur mit  $\text{SiCl}_4$  versetzt.

### 5.1.5. Si-Abscheidung aus $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ mit 0,1 M $\text{SiCl}_4$

#### 5.1.5.1. Zyklovoltammetrie

Für die Abscheidung von Si oder SiAl wird der Elektrolyt  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  mit 0,1 M  $\text{SiCl}_4$  verwendet. Vor der Abscheidung wird eine Zyklovoltammetrie mit diesem Elektrolyten durchgeführt. Bei Raumtemperatur ist der Elektrolyt eine hochviskose Flüssigkeit. Für die CV-Messung muss der

Elektrolyt daher auf 70 °C erhitzt werden. Als Arbeitselektrode werden ein Kupferplättchen, als Referenzelektrode ein Platindraht und als Gegenelektrode ein Aluminiumdraht verwendet.

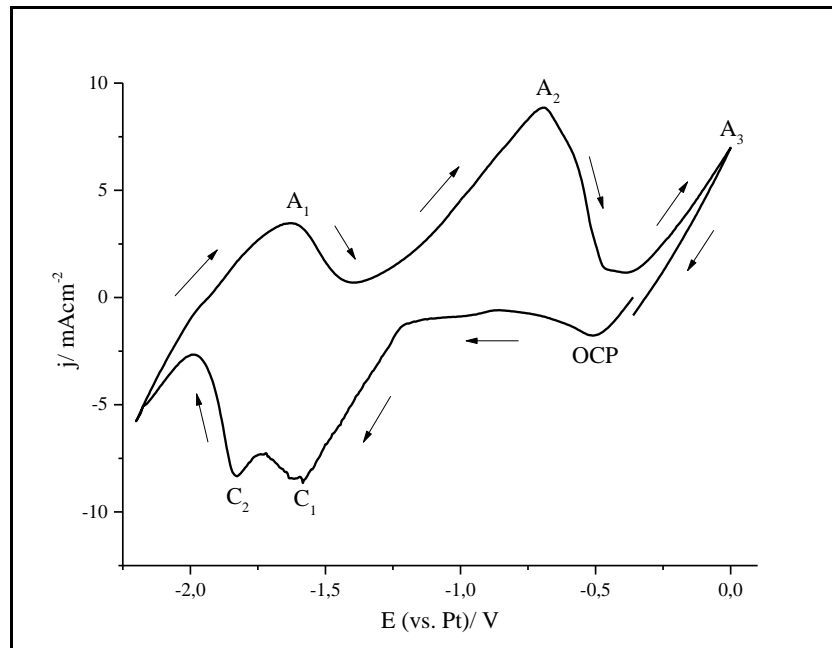


Abb. 5.9: CV von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  mit 0,1 M  $\text{SiCl}_4$  bei 70 °C auf dem Kupferplättchen

Abb. 5.9 zeigt den Verlauf des Zyklovoltammogramms von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  mit 0,1 M  $\text{SiCl}_4$  bei 70 °C auf dem Kupferplättchen. Das Potential wird zwischen -2,2 V und -0,4 V (OCP) bei einer Scan-Geschwindigkeit von 10 mV/s eingestellt. Zwischen -2,2 V und -0,4 V sind zwei Reduktionspeaks ( $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$ ) zu erkennen. Die Potentiale -1,5 V ( $\text{C}_1$ ) und -1,8 V ( $\text{C}_2$ ) werden ausgewählt, um zu untersuchen, ob Si oder eine SiAl-Legierung abgeschieden werden können. Bei der Abtastumkehr kommt es zu einem Anstieg des Stroms und drei Oxidationspeaks ( $\text{A}_1$ ,  $\text{A}_2$ ,  $\text{A}_3$ ). Bei -1,7 V ( $\text{A}_1$ ) und -0,8 V ( $\text{A}_2$ ) findet sich der Spitzenstrom der abgeschiedenen Partikel. Bei -0,0 V ( $\text{A}_3$ ) findet die Oxidation des Substrats (Kupferplättchen) statt. Die Struktur der Abscheidung und deren Zusammensetzung bei dem jeweiligen Potential wird mittels REM und EDX-Spektroskopie charakterisiert.

#### 5.1.5.2. Mikroskopische Oberfläche und Zusammensetzung

Die vertikalen und horizontalen Abscheidungen werden bei 70 °C für 1 Stunde bei -1,5 V bzw. -1,8 V durchgeführt. Es scheidet sich eine graue Substanz auf dem Kupferplättchen ab, die dieses vollständig bedeckt. Die Oberfläche ist glatt. Nach der Abscheidung werden die Proben mit Isopropanol in der Handschuhbox dreimal gewaschen und in der Schleuse der Handschuhbox unter Vakuum getrocknet. Die Oberfläche und Zusammensetzung der Probe werden mittels REM und EDX-Spektroskopie analysiert. Abb. 5.10 zeigt die Struktur der Oberfläche der Abscheidung.

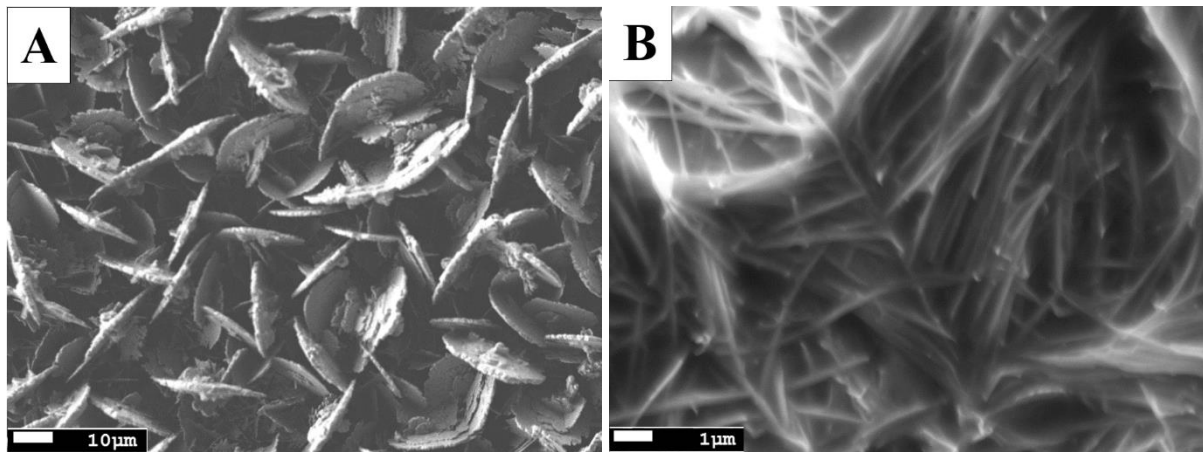


Abb. 5.10: REM-Aufnahmen der Abscheidung  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  mit 0,1 M  $\text{SiCl}_4$  bei 70°C für 1 Stunde auf dem Kupferplättchen bei A) -1,5 V bzw. B) -1,8 V

Die Partikelgröße des abgeschiedenen Materials lässt sich aus der REM-Aufnahme größer als ca. 10 µm abschätzen. Tab. 5.4 zeigt die EDX-Analyse der Probe.

Tab. 5.4: EDX-Analyse der Abscheideprodukte von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  mit 0,1 M  $\text{SiCl}_4$

Potential	Si [Atom %]	Al [Atom %]	O [Atom %]	Cl [Atom %]
-1,5 V (C <sub>1</sub> )	-	80,4	10,3	4,7
-1,8 V (C <sub>2</sub> )	-	77,1	13,3	6,5

Aus der EDX-Analyse ergibt sich, dass die blättchenartigen abgeschiedenen Partikel (Abb. 5.10A) bei -1,5 V und die stabförmigen abgeschiedenen Partikel (Abb. 5.10B) bei -1,8 V Aluminium sind. Aus dem Elektrolyt  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  mit 0,1 M  $\text{SiCl}_4$  kann kein Silizium, sondern nur Aluminium (75-80 Atom%) abgeschieden werden. Der verwendete Elektrolyt enthält eine große Menge des elektroaktiven Aluminium-Komplexes. Das Aluminium kann bevorzugt auf dem Kupfer-Substrat abgeschieden werden. Die zweite Möglichkeit ist, dass durch die Verdampfung von Tetrachlorsilan bei 70 °C keine Abscheidung von Silizium möglich ist. Die FeSiAl-Legierung kann nicht in den Elektrolyten  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  mit 0,1 M  $\text{FeCl}_2$  und 0,1 M  $\text{SiCl}_4$  bzw.  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  mit 0,1 M  $\text{FeCl}_2$  und 0,25 M  $\text{SiCl}_4$  hergestellt werden. Die Gründe dafür sind, dass  $\text{SiCl}_4$  einen Siedepunkt von 57 °C besitzt. Zur Herstellung der Stammlösung und zur Abscheidung der FeSiAl-Legierung müssen die Elektrolyte auf 70 °C erhitzt werden, dann verdampft  $\text{SiCl}_4$  aus der Zelle. Auf diese Weise kann kein Silizium abgeschieden werden. Im System  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  kann nur eine dünne Schicht des Abscheideprodukts erhalten werden oder die abgeschiedenen Partikel fallen vom Kupfer-Substrat ab. Für die Strukturaufklärung (XRD-Messung) bzw. zur Bestimmung der magnetischen Kennwerte (magnetische Messung) wird leider zu wenig Material abgeschieden. Daher wird versucht, die FeSiAl-Legierung in einer anderen ionischen Flüssigkeit, nämlich  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ , herzustellen oder eine Siliziumverbindung mit einem höheren Siedepunkt, z.B.  $\text{SiBr}_4$  im Elektrolyt  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  bzw.  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  zu verwenden.

## 5.2. Abscheidung aus [Py<sub>1,4</sub>]TfO

Die vorherigen Experimenten zeigten, dass die ionische Flüssigkeit [Py<sub>1,4</sub>]Cl nicht geeignet für die Herstellung einer FeSiAl-Legierung ist. In weiteren Versuchen wird die ionische Flüssigkeit [Py<sub>1,4</sub>]TfO zur Abscheidung einer FeSiAl-Legierung ausgewählt. Vor der Herstellung der gewünschten Abscheidprodukte muss das elektrochemische Fenster der ionischen Flüssigkeit [Py<sub>1,4</sub>]TfO bei 90 °C bestimmt werden.

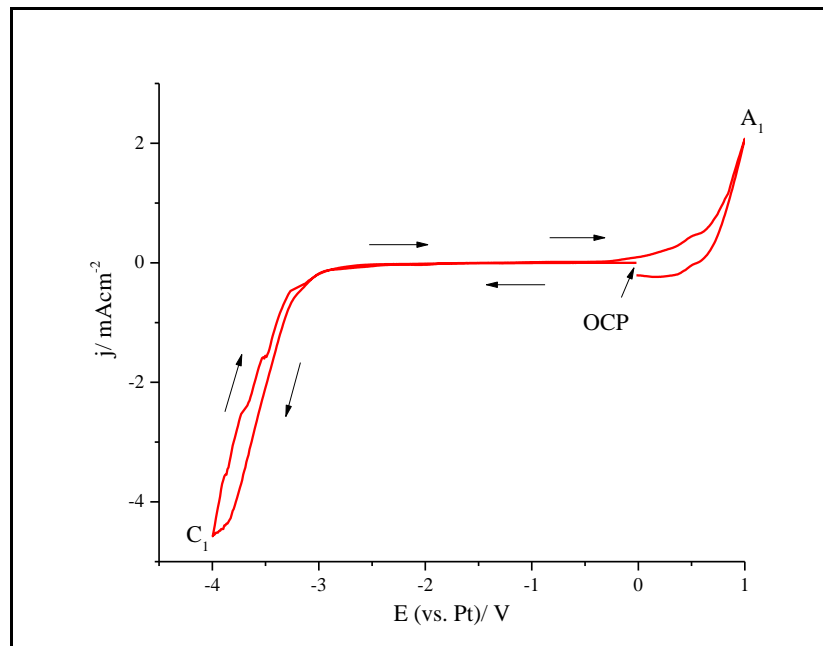


Abb. 5.11: CV von [Py<sub>1,4</sub>]TfO bei 95 °C auf Kupfer

Abb. 5.11 zeigt den Verlauf des Zyklovoltammogramms von [Py<sub>1,4</sub>]TfO bei 95 °C auf Kupfer. Das Potential wird zwischen -4,0 V und -1,0 V (OCP: -0,1 V) bei einer Scangeschwindigkeit von 10 mV/s eingestellt. Als Arbeitselektrode wird ein Kupferplättchen, als Referenzelektrode ein Platindraht und als Gegenelektrode ein Platindraht verwendet. Es zeigt sich, dass die ionische Flüssigkeit, [Py<sub>1,4</sub>]TfO bei 95°C zwischen -3,5 V und 0,5 V stabil ist. Die folgenden Elektrolyte werden zur eisenhaltigen Abscheidung in [Py<sub>1,4</sub>]TfO nacheinander verwendet.

- Fe-Abscheidung: [Py<sub>1,4</sub>]TfO mit 0,2 M FeCl<sub>2</sub>
- FeAl-Abscheidung: [Py<sub>1,4</sub>]TfO mit 0,2 M FeCl<sub>2</sub> und 2,75 M AlCl<sub>3</sub>
- FeSi-Abscheidung: [Py<sub>1,4</sub>]TfO mit 0,2 M FeCl<sub>2</sub> und 0,2 M bzw. 0,1 M bzw. 0,05 M SiBr<sub>4</sub>
- FeSiAl-Abscheidung: [Py<sub>1,4</sub>]TfO mit 0,2 M FeCl<sub>2</sub>, 2,75 M AlCl<sub>3</sub> und 0,05 M SiBr<sub>4</sub>
- FeSiAl-Abscheidung: [Py<sub>1,4</sub>]TfO mit 0,2 M FeCl<sub>2</sub>, 2,75 M AlCl<sub>3</sub> und 0,2 M SiCl<sub>4</sub>
- FeSiAl-Abscheidung: [Py<sub>1,4</sub>]TfO und Toluol mit 0,2 M FeCl<sub>2</sub>, 2,75 M AlCl<sub>3</sub> und 0,2 M SiCl<sub>4</sub>

Nach der Abscheidung werden REM- und EDX-Analysen von Dipl.-Ing. (FH) Silvia Löffelholz und eine XRD-Analyse von Dr. Giridhar Pulletikurthi erstellt.

### 5.2.1. Infrarot- und Raman-spektroskopische Untersuchung von $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ mit $\text{FeCl}_2$ und $\text{AlCl}_3$

Vor der Abscheidung werden die Elektrolyte mittels Infrarot- und Raman-Spektroskopie untersucht, ob sich aus den Aluminium-Ionen die elektroaktiven Aluminium-Komplexe in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  bilden können.

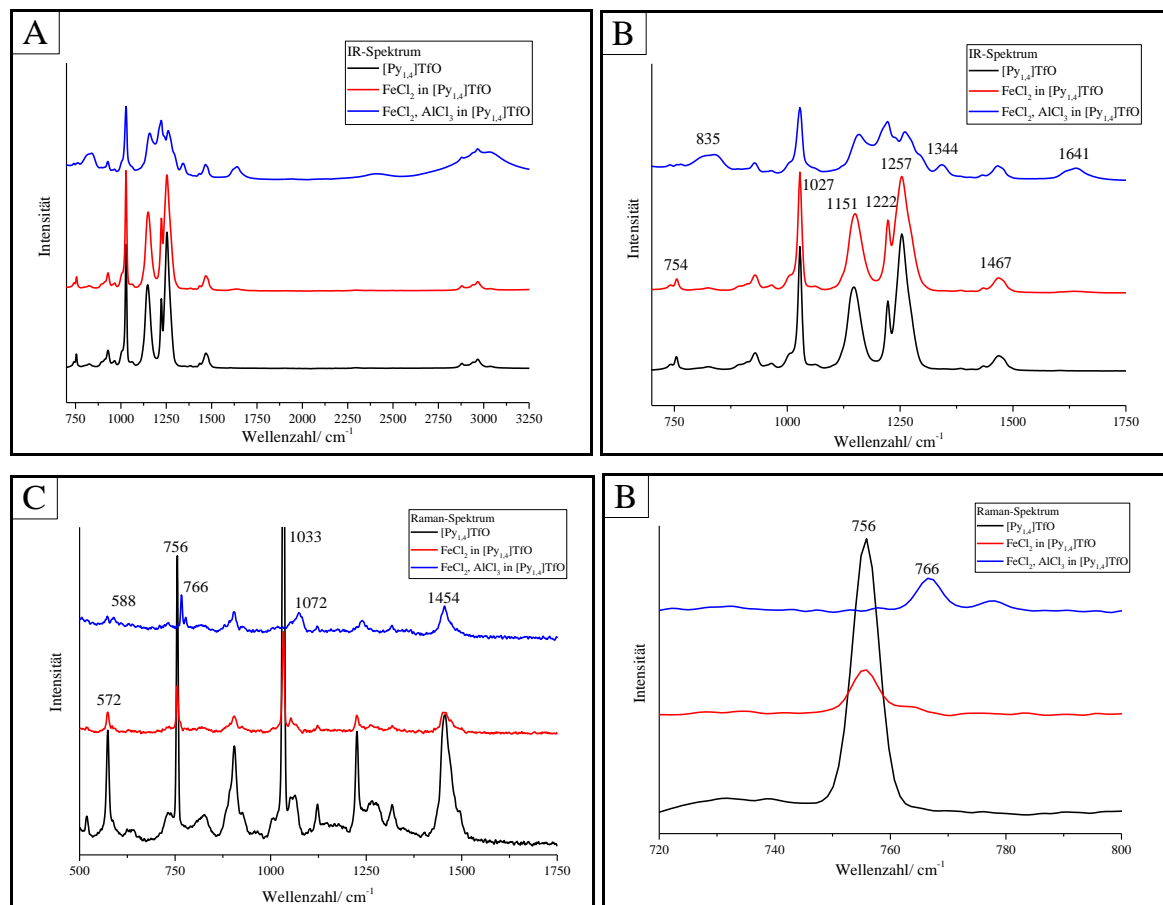


Abb. 5.12: Infrarot- und Raman-Spektren von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit  $\text{FeCl}_2$  und  $\text{AlCl}_3$  A) IR-Spektrum im Wellenzahlbereich von 600-3250  $\text{cm}^{-1}$ , B) IR-Spektrum im Wellenzahlbereich von 700-1750  $\text{cm}^{-1}$ , C) Raman-Spektrum im Wellenzahlbereich von 500-1750  $\text{cm}^{-1}$ , D) Raman-Spektrum im Wellenzahlbereich von 720-800  $\text{cm}^{-1}$

Abb. 5.12A und Abb. 5.12B zeigen das Infrarot-Spektrum von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit  $\text{FeCl}_2$  und  $\text{AlCl}_3$  im Wellenzahlbereich zwischen ca. 600  $\text{cm}^{-1}$  und 3250  $\text{cm}^{-1}$ . Die asymmetrischen Schwingungen von  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3^-$  bzw.  $\text{CH}_3$ -Bindungen liegen bei 1222  $\text{cm}^{-1}$ , 1257  $\text{cm}^{-1}$  bzw. 1467  $\text{cm}^{-1}$ . Die Frequenzen der symmetrischen Streckschwingungen von  $\text{SO}_3^-$  bzw. C-N-Bindung liegen bei 1027  $\text{cm}^{-1}$  und 1149  $\text{cm}^{-1}$  [90]. Die Absorption des Al-O-Komplexes wird bei 835  $\text{cm}^{-1}$ , 1344  $\text{cm}^{-1}$  bzw. 1641  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet [107, 109, 110]. Abb. 5.12C und Abb. 5.12D zeigt das Raman-Spektrum von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  im Wellenzahlbereich zwischen 500  $\text{cm}^{-1}$  und 1750  $\text{cm}^{-1}$ . Bei 588  $\text{cm}^{-1}$  und 766  $\text{cm}^{-1}$  zeigt sich der Al-O-Komplex [107, 111 112]. Nach Zugabe von  $\text{AlCl}_3$  in die ionische Flüssigkeit  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  kann sich der Komplex der elektroaktiven Spezies  $[\text{AlCl}_2(\text{TfO})_2]^-$  bzw.  $[\text{AlCl}_3(\text{TfO})]^-$ -Anion bilden. Auf diese Weise kann Aluminium in dieser ionischen Flüssigkeit elektrochemisch abgeschieden werden. Die präzisen Strukturen dieser Spezies können mittels Massenspektrometrie und Al-Kernspinresonanz-Spektroskopie bestimmt werden.

### 5.2.2. Fe-Abscheidung aus $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$

#### 5.2.2.1. Zykelvoltammetrie

Zur Abscheidung von Eisen wird der Elektrolyt  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  verwendet. Vor der Abscheidung müssen die elektrochemische und thermische Stabilität der ionischen Flüssigkeit  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  und der Reduktionspeak von Eisen mit Hilfe der Zykelvoltammetrie bestimmt werden. Bei Raumtemperatur ist der Elektrolyt ein Feststoff. Für die CV-Messung muss der Elektrolyt auf 90-100 °C erhitzt werden. Als Arbeitselektrode werden ein Kupferplättchen, als Referenzelektrode ein Platindraht und als Gegenelektrode ein Eisenplättchen verwendet.

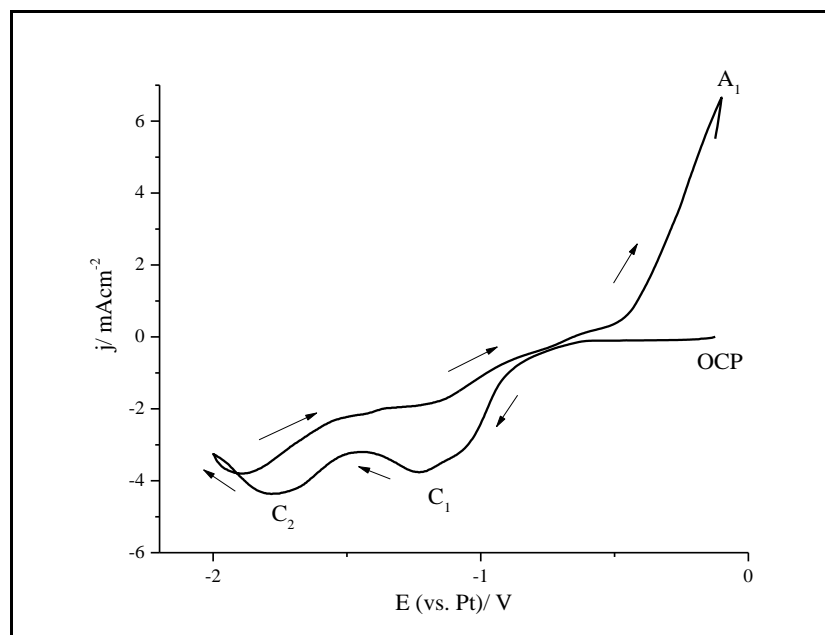


Abb. 5.13: CV von Elektrolyt  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  bei 95 °C auf Kupfer als Arbeitselektrode

Abb. 5.13 zeigt den Verlauf des Zykelvoltammogramms von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  bei 95 °C auf dem Kupferplättchen. Das Potential wird zwischen -2,0 V und -0,1 V (OCP) bei einer Scangeschwindigkeit von 10 mV/s eingestellt. Im kathodischen Hinlauf finden sich zwei deutliche Reduktionspeaks bei -1,2 V ( $C_1$ ) und -1,7 V ( $C_2$ ). Der Oxidationspeak -0,1 V ( $A_1$ ) könnte durch die Oxidation des Eisens von Eisen(0) zu den Eisen(II)-Ionen bzw. des Substrats von Kupfer(0) zu Kupfer(II)-Ionen verursacht werden. Die Struktur und Zusammensetzung der Abscheidung bei den jeweiligen Potentialen werden mittels REM und EDX-Spektroskopie charakterisiert.

#### 5.2.2.2. Mikroskopische Oberfläche und Zusammensetzung

Die vertikalen und horizontalen Abscheidungen werden bei 95 °C 1 Stunde lang mit dem ausgewählten Potential bei -1,2 V ( $C_1$ ) bzw. -1,7 V ( $C_2$ ) durchgeführt. Es scheidet sich eine graue Substanz ab, die das Kupferplättchen vollständig bedeckt. Die Oberfläche ist glatt. Nach der Abscheidung werden die Proben mit Isopropanol in der Handschuhbox dreimal gewaschen und in der Schleuse der Handschuhbox unter Vakuum getrocknet. Die Oberfläche und Zusammensetzung der Probe werden mittels REM und EDX-

Spektroskopie analysiert. Abb. 5.14 zeigt die Struktur der Oberfläche der Abscheidung bei den unterschiedlichen Potentialen.

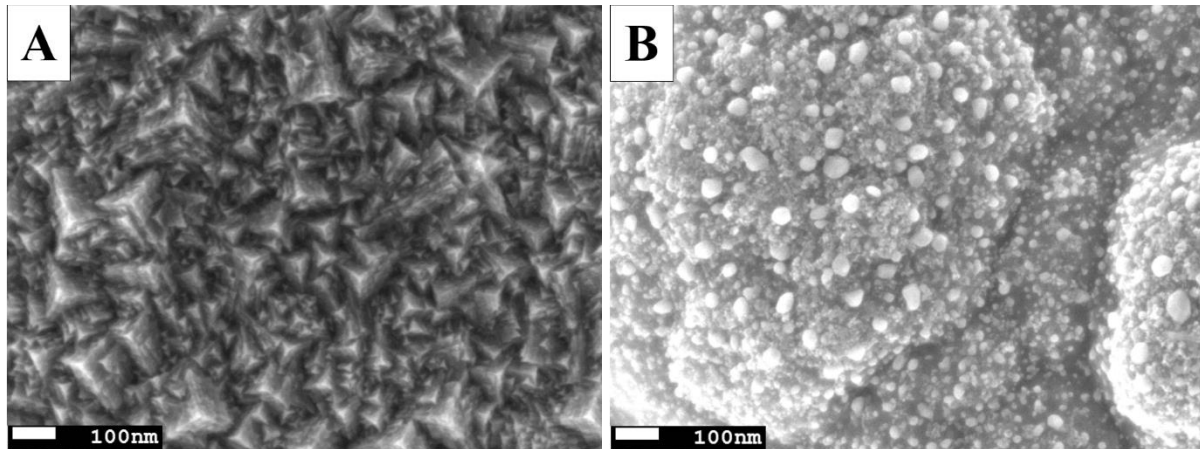


Abb. 5.14: REM-Aufnahmen der Abscheidung  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  bei 95 °C für 1 Stunde auf Kupfer bei A) -1,2 V bzw. B) -1,7 V

Bei den unterschiedlichen Potentialen werden unterschiedliche Strukturen der abgeschiedenen Partikel erhalten. Die Partikelgröße des abgeschiedenen Materials lässt sich aus der REM-Aufnahme abschätzen. Sie liegen im Nanobereich unterhalb von 100 nm. Tab. 5.5 zeigt die EDX-Analyse der Probe.

Tab. 5.5: EDX-Analyse der Abscheideprodukte aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$

Potential	Fe [Atom %]	O [Atom %]	Cl [Atom%]
-1,2 V ( $\text{C}_1$ )	86,7	8,6	4,2
-1,7 V ( $\text{C}_2$ )	85,1	9,1	4,5

Aus den Ergebnissen der EDX-Spektroskopie ergibt sich, dass es sich bei den abgeschiedenen Partikeln um Eisen handelt. Das Potential hat keinen Einfluss auf den Eisengehalt, allerdings auf die Struktur der Oberfläche nach der Abscheidung. Der Eisengehalt liegt bei 85 Atom%. Die abgeschiedenen Partikel sehen bei -1,2 V ( $\text{C}_1$ ) pyramidenförmig (Abb. 5.14A) bzw. bei -1,7 V ( $\text{C}_2$ ) kugelförmig (Abb. 5.14B), mit einem Sauerstoffgehalt von ca. 8-10 Atom% und einem Chlorgehalt von ca. 4-5 Atom%. Bei -1,2 V ( $\text{C}_1$ ) und -1,7 V ( $\text{C}_2$ ) können Eisen-Ionen auf dem Kupfer reduziert werden. Bei -1,2 V ( $\text{C}_1$ ) findet vermutlich eine Unterpotential-Abscheidung statt.

### 5.2.2.3. Strukturaufklärung der Fe-Abscheidung

Mit der XRD-Analyse kann untersucht werden, ob es sich bei der Probe um elementares Eisen handelt und ob es kristallin vorliegt. Die vertikale bzw. horizontale Abscheidung aus dem Elektrolyten  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  erfolgt bei 95 °C bei -1,7 V für 2 Stunden. Die Messung wird mittels  $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ) mit 40 kV/40 mA und zwischen 20° und 100° mit einer Winkeländerung von 0,02° in 5 s durchgeführt.

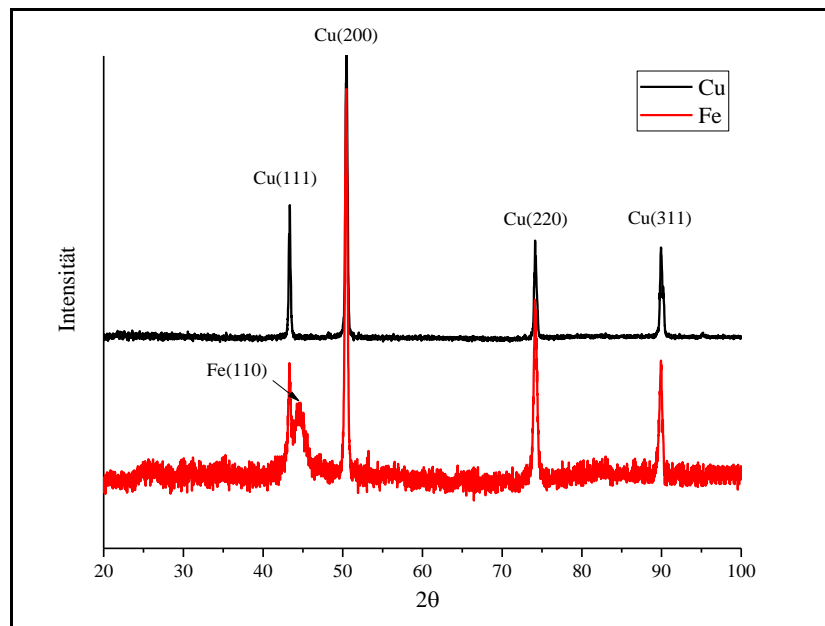


Abb. 5.15: XRD von Kupfer und Abscheidungsprodukt von Eisen aus Elektrolyt  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  bei -1,7 V und 95 °C

Abb. 5.15 zeigt das Diffraktogramm von Kupfer (Arbeitselektrode, schwarze Linie) und vom abgeschiedenen Material (rote Linie) zwischen 20° und 100°. Im XRD-Spektrum von Kupfer sind vier starke Beugungspeaks von Cu(111), Cu(200), Cu(220) und Cu(311) zu finden (ICOD: 00-002-1225). Nach der Abscheidung von Eisen (rote Linie) tritt zusätzlich zu den Beugungspeaks von Kupfer noch ein breiter kleiner Beugungspeak auf. Aus dem Vergleich der XRD-Ergebnisse von Kupfer mit dem Abscheidungsprodukt ergibt sich, dass der breite kleine Beugungspeak bei 44,53° Eisen (Referenz Code: 96-901-3476) ist und dass es sich bei dem abgeschiedenen Material um kubisches Eisen - Fe (110) - handelt. Die Beugungspeaks von Kupfer sind relativ betrachtet größer als die von Eisen. Die Ursache liegt in der Dicke des Kupferplättchens (100 µm). Das Kupferplättchen ist weich und kann gebogen werden, dann liegen die abgeschiedenen Partikel unregelmäßig auf dem Kupferplättchen vor. Die andere Möglichkeit ist die Dicke der Abscheidung. Durch das abgeschiedene Material wird das Kupferplättchen vollständig bedeckt, allerdings ist die Dicke des abgeschiedenen Materials klein. Mit der Röntgenstrahlung wird die Abscheidung durchdrungen und das Kupferplättchen erfasst. Die Kristallgröße der Probe kann nicht durch die Scherrer-Gleichung berechnet werden, weil der charakteristische Peak (44,53°) nicht gut auswertbar ist. Es ist möglich, dass die Probe nicht nur aus Eisen, sondern auch aus Eisen und Kupfer besteht. Die Größe der abgeschiedenen Eisen-Partikel kann nicht genau bestimmt werden.

#### 5.2.2.4. Magnetische Charakterisierung der Fe-Abscheidung

Die magnetische Messung ist eine wichtige Analysemethode zur Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften des weichmagnetischen Materials. Die vertikalen bzw. horizontalen Fe-Abscheidungen



erfolgen bei 95 °C und -1,2 V bzw. -1,7 V für 3 Stunden, damit möglichst viel Material abgeschieden wird. Die Messung wird mit der Frequenz von 10 Hz bis 100 Hz nach einer Amplitude in Höhe von 1000 mV bis 6000 mV in 500 mV-Schritten an Luft bei Raumtemperatur durchgeführt. Vor der Messung muss die Querschnittsfläche der Fe-Abscheidung berechnet werden.

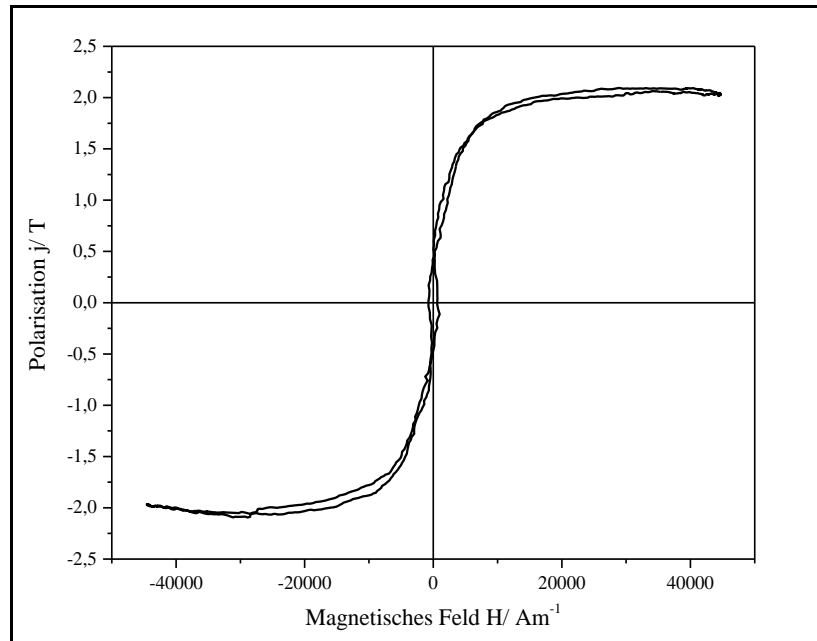


Abb. 5.16: Der Verlauf der Hysteresemessung von Fe-Abscheidung mit einer Frequenz von 10 Hz und einer Amplitude von 4000 mV

Abb. 5.16 zeigt den Verlauf der Hysteresekurve der Fe-Abscheidung mit einer Frequenz von 10 Hz und einer Amplitude von 4000 mV. Die Hysteresekurve ist vergleichbar mit dem Magnetisierungsverlauf von Eisen (vgl. Abb. 3.20), das in Fe[110]-orientierte Richtung orientiert ist. Die Hysteresekurve liegt zwischen der leichten Magnetisierung (Fe[100]-Richtung) und der schweren Magnetisierung (Fe[111]-Richtung). Die Hysteresekurven von den vertikalen bzw. horizontalen Abscheidungen sind nicht unterschiedlich. Durch die Gleichungen (8-14) aus Kap. 4.5.2 kann die Querschnittsfläche der abgeschiedenen Schicht von Eisen zu ca. 0,015-0,018 mm<sup>2</sup> und die Dicke der Abscheidung zu ca. 5-6 µm berechnet werden. In Tab. 5.6 sind die magnetischen Kennwerte von dem abgeschiedenen Eisen aufgelistet. Eisen liegt als weichmagnetisches Material vor, wenn die Koerzitivkraft kleiner als 1000 A/m ist. Die gemessene Koerzitivkraft des Abscheideproduktes ist 672 A/m. Die gemessene Sättigungspolarisation (2,12 T) stimmt mit dem Literaturwert <sup>[113]</sup> (2,14 T) gut überein. Die Größe der abgeschiedenen Partikel hat einen Einfluss auf die Ergebnisse der magnetischen Kennwerte bei der Messung <sup>[114]</sup>.

Tab. 5.6: Die magnetischen Kennwerte der Fe-Abscheidung

Sättigungspolarisation $J_0$ [T]	2,12	Remanenz $J_r$ [T]	0,4428
Koerzitivkraft $H_c$ [A/m]	672	Gesamter Induktionsverlust $P$ [J/m <sup>3</sup> ]	3679

### 5.2.3. FeAl-Abscheidung aus $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ und 2,75 M $\text{AlCl}_3$

#### 5.2.3.1. Zyklovoltammetrie

Zur Abscheidung einer FeAl-Legierung wird der Elektrolyt  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  und 2,75 M  $\text{AlCl}_3$  verwendet. Zur Durchführung der Zyklovoltammetrie muss der feste Elektrolyt auf 90-100 °C erhitzt werden. Als Arbeitselektrode werden ein Kupferplättchen, als Referenzelektrode ein Platindraht und als Gegenelektrode ein Eisenplättchen verwendet.

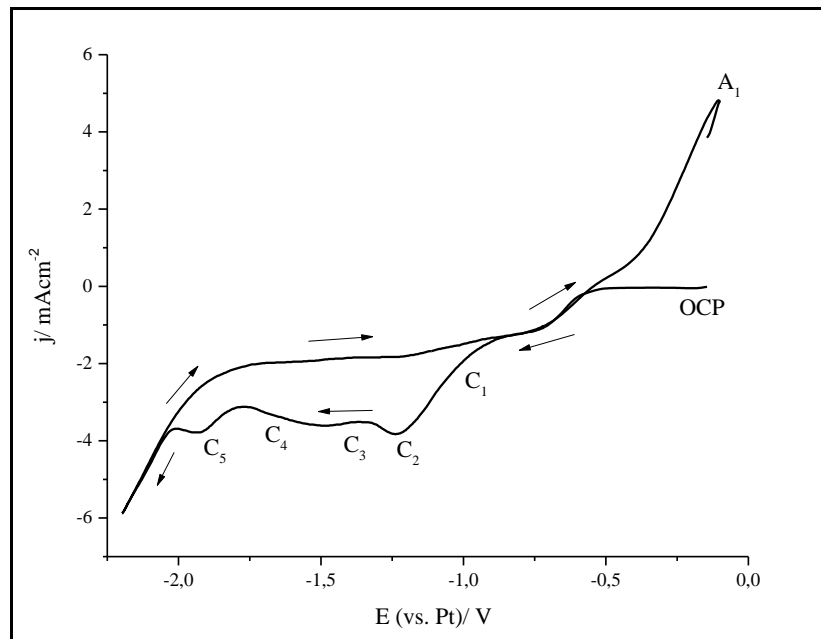


Abb. 5.17: CV von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  und 2,75 M  $\text{AlCl}_3$  bei 95 °C auf einem Kupferplättchen

Abb. 5.17 zeigt den Verlauf des Zyklovoltammogramms von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  und 2,75 M  $\text{AlCl}_3$  bei 95 °C auf einem Kupferplättchen. Das Potential wird zwischen -2,2 V und -0,1 V (OCP) bei einer Scangeschwindigkeit von 10 mV/s eingestellt. Im kathodischen Hinlauf beobachtet man fünf Reduktionspeaks bei -0,9 V ( $\text{C}_1$ ), -1,2 V ( $\text{C}_2$ ), -1,4 V ( $\text{C}_3$ ), -1,6 V ( $\text{C}_4$ ) und -1,8 V ( $\text{C}_5$ ). Das Potential der Oxidation bei -0,1 V könnte durch die Oxidation des Substrats und des abgeschiedenen Eisens verursacht werden. Die Struktur und Zusammensetzung der Abscheidung beim jeweiligen Potential werden mittels REM und EDX-Spektroskopie charakterisiert.

#### 5.2.3.2. Mikroskopische Oberfläche und Zusammensetzung

Die vertikalen bzw. horizontalen Abscheidungen werden bei 95 °C für 1 Stunde bei den ausgewählten Potentialen bei -0,9 V, -1,2 V, -1,4 V, -1,6 V bzw. -1,8 V durchgeführt. Die Oberfläche ist glatt. Die Kupferelektrode wird von der grauen Substanz vollständig bedeckt. Nach der Abscheidung werden die Proben mit Isopropanol in der Handschuhbox dreimal gewaschen und in der Schleuse der Handschuhbox unter Vakuum getrocknet. Die Oberfläche und deren Zusammensetzung werden mittels REM und EDX-Spektroskopie analysiert. Die Abb. 5.18 zeigt die Strukturen der Oberfläche des abgeschiedenen Materials bei den unterschiedlichen Potentialen.

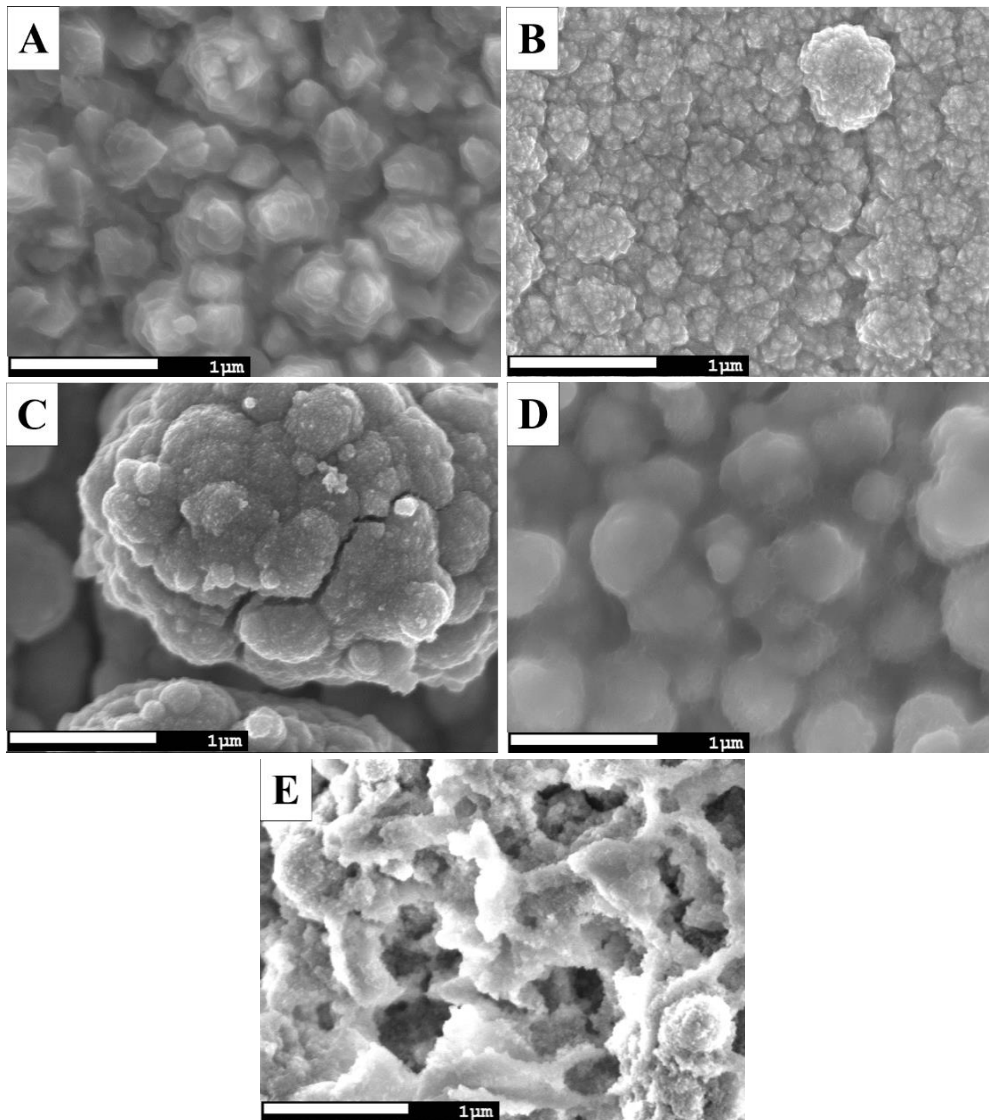


Abb. 5.18: REM-Aufnahmen der Abscheidung aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  und 2,75 M  $\text{AlCl}_3$  bei 95 °C für 1 Stunde auf der Kupferelektrode bei A) -0,9 V, B) -1,2 V, C) -1,4 V, D) -1,6 V bzw. E) -1,8 V

Bei den unterschiedlichen Potentialen werden unterschiedliche Strukturen erhalten. Die Partikelgröße des abgeschiedenen Materials lässt sich aus der REM-Aufnahme abschätzen: die Partikel sind kleiner als 1 µm. Tab. 5.7 zeigt die Ergebnisse der EDX-Analyse der Oberfläche der Probe.

Tab. 5.7: EDX-Analyse der Abscheidprodukte aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  und 2,75 M  $\text{AlCl}_3$

Potential	Fe [Atom%]	Al [Atom%]	O [Atom%]
-0,9 V (C <sub>1</sub> )	92,1	0	0
-1,2 V (C <sub>2</sub> )	80,3	2,9	10,1
-1,4 V (C <sub>3</sub> )	65,2	5,3	19,3
-1,6 V (C <sub>4</sub> )	54,8	12,4	29,8
-1,8 V (C <sub>5</sub> )	44,9	27,7	24,6

Die Ergebnisse der EDX-Spektroskopie zeigen, dass das Potential einen Einfluss auf die Struktur der Oberfläche und der Zusammensetzung in der Abscheidung hat. Bei -0,9 V haben die abgeschiedenen Partikel ein spitzes Aussehen (Abb. 5.18A). Mit Hilfe der EDX-Analyse lassen sich die abgeschiedenen Partikel als Eisen identifizieren. Ab -1,2 V findet der Beginn der Abscheidung der FeAl-Legierung statt. Mit den negativen Potentialen bei -1,2 V ( $C_2$ ), -1,4 V ( $C_3$ ), -1,6 V ( $C_4$ ) bzw. -1,8 V ( $C_5$ ) nimmt der Aluminiumgehalt in der FeAl-Legierung zu. Im Gegensatz dazu nimmt der Eisengehalt in der Abscheidung ab. Die FeAl-Legierung (Abb. 5.18B) mit einem geringen Aluminiumgehalt von ca. 3 % wird als sphärische Partikel abgeschieden. Mit zunehmendem Aluminiumgehalt von ca. 10 % in der FeAl-Legierung (Abb. 5.18C, Abb. 5.18D) sehen die abgeschiedenen Partikel kugelförmig aus. Wenn der Aluminiumgehalt in der FeAl-Legierung (Abb. 5.18E) weiter ansteigt, sieht die Abscheidung netzförmig aus. Eisen und Aluminium sind sehr empfindlich gegen Sauerstoff. Die Probe wird leicht oxidiert, nachdem sie aus der Handschuhbox entnommen wurde, deshalb steigt der Sauerstoffgehalt in der FeAl-Legierung. Die andere Möglichkeit ist, dass der Sauerstoff aus der ionischen Flüssigkeit kommt. Der Eisen- und Aluminiumgehalt in der FeAl-Legierung kann mit dem Abscheidungspotential gesteuert werden.

### 5.2.3.3. Strukturaufklärung der FeAl-Abscheidung

Mit der XRD-Analyse kann untersucht werden, ob es sich bei der Probe um elementares Eisen und Aluminium handelt und ob die abgeschiedenen Partikel der FeAl-Legierung kristallin sind. Die vertikalen bzw. horizontalen Abscheidungen aus Elektrolyt  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  und 2,75 M  $\text{AlCl}_3$  erfolgen bei 95 °C und 0,9 V bzw. -1,4 V für 2 Stunden. Die Messung wird durch Cu-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$ ) mit 40 kV/40 mA und zwischen 10° und 100° bei einer Winkeländerung von 0,02° in 5 s durchgeführt.

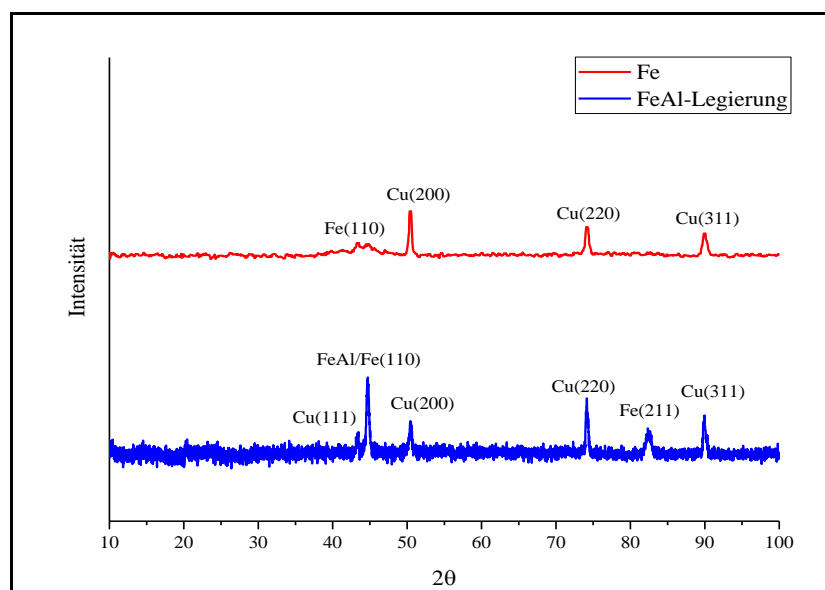


Abb. 5.19: XRD von den Abscheideprodukten (bei -0,9 V, rote Linie) bzw. (bei -1,4 V, blaue Linie) aus Elektrolyt  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  und 2,75 M  $\text{AlCl}_3$  bei 95 °C

Abb. 5.19 zeigt das Diffraktogramm der Fe-Abscheidung (rote Linie) und der FeAl-Abscheidung (blaue Linie) zwischen  $20^\circ$  und  $100^\circ$ . Im XRD sind vier starke Beugungspeaks von Cu(111), Cu(200), Cu(220) und Cu(311) zu sehen (ICOD: 00-002-1225). Das bedeutet, dass die Abscheidung auf der Kupferelektrode dünn ist. Nach der Abscheidung bei -1,4 V treten die vier Beugungspeaks der Kupferelektrode bzw. zusätzlich ein Beugungspeak bei  $44,75^\circ$  und ein weiterer Beugungspeak bei  $82,34^\circ$  auf. Die beiden Beugungspeaks (Referenz Code: 00-001-1265) beweisen, dass Eisen und Aluminium durch die elektrochemische Abscheidung legiert werden können. Fe(110) und FeAl-Legierung liegen bei  $44,75^\circ$  und Fe(211) liegt bei  $82,34^\circ$ . Durch Legierung von Aluminium- mit Eisen-Partikeln verschiebt sich der Beugungspeak von reinem Eisen ( $44,53^\circ$ ). Die FeAl-Legierung kann in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  und 2,75 M  $\text{AlCl}_3$  bei -1,4 V (ca. 5 Atom%) abgeschieden werden. Durch die Scherrer-Gleichung kann die Kristallgröße der abgeschiedenen Partikel der FeAl-Legierung zu durchschnittlich 30 nm berechnet werden.

#### 5.2.3.4. Magnetische Charakterisierung der FeAl-Abscheidung

Nach der vertikalen bzw. horizontalen Abscheidung werden die magnetischen Eigenschaften der FeAl-Legierung charakterisiert. Die Abscheidung erfolgt bei  $95^\circ\text{C}$  und -1,2 V bzw. -1,4 V für 3 Stunden. Die Messung wird mit der Frequenz von 10 Hz bis 100 Hz nach einer Amplitude in Höhe von 1000 mV bis 6000 mV in 500 mV-Schritten an Luft bei Raumtemperatur durchgeführt. Vor der Messung muss die Querschnittsfläche der FeAl-Abscheidung berechnet werden.

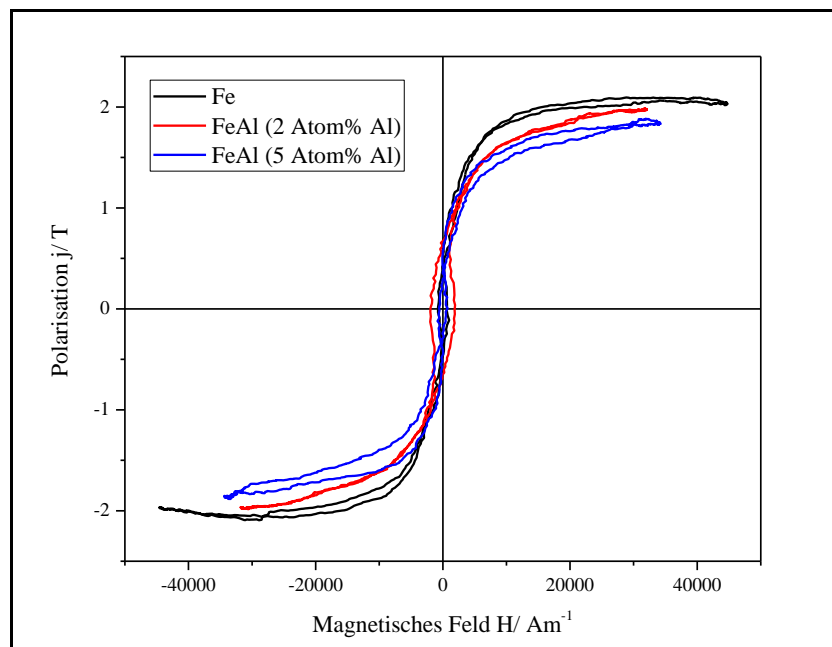


Abb. 5.20: Der Verlauf der Hysteresemessung der Abscheideprodukte (ohne Al, schwarze Kurve) mit (2 Atom% Al, rote Kurve und 5 Atom% Al, blaue Kurve) mit einer Frequenz von 10 Hz und einer Amplitude von 4000 mV

Abb. 5.20 zeigt die Verläufe der Hysteresekurve der Fe-Abscheidung (schwarze Kurve), der FeAl-Abscheidung mit 2 Atom% (rote Kurve) bzw. 5 Atom% (blaue Kurve) Aluminium. Die Messung wird mit einer Frequenz von 10 Hz und einer Amplitude von 4000 mV unter Luft durchgeführt. Durch die Gleichungen (8-14) aus Kap. 4.5.2 kann die Querschnittsfläche der abgeschiedenen Schicht der FeAl-Legierung zu ca. 0,015-0,018 mm<sup>2</sup> und die Dicke der Abscheidung zu ca. 5-6 µm berechnet werden.

Tab. 5.8: Die magnetischen Kennwerte der Fe- und FeAl-Abscheidung

Material	Fe	Fe (2 Atom% Al)	Fe (5 Atom% Al)
Sättigungspolarisation $J_0$ [T]	2,10	1,98	1,91
Sättigungspolarisation $J_0$ [T] aus Literatur <sup>[75]</sup>	2.20	2,05	2,02
Koerzitivkraft $H_c$ [A/m]	672	2862	2108
Remanenz $J_r$ [T]	0,4428	0,6571	0,7295
Gesamter Induktionsverlust $P$ [J/m <sup>3</sup> ]	3679	3922	5351

Tab. 5.8 zeigt die magnetischen Kennwerte der Fe-Abscheidung und der FeAl-Legierungen mit 2 Atom% bzw. 5 Atom% Aluminium. Diese Legierungen enthalten den großen Anteil von Eisen, sodass die rote und blaue Hysteresekurve (FeAl-Legierung) wie die Hysteresekurve von Eisen läuft. Die dargestellten Hysteresekurven der FeAl-Legierung laufen in die Fe[110]-orientierte Richtung. Das bedeutet, dass die vertikalen bzw. horizontalen abgeschiedenen FeAl-Legierungen zwischen der leichten Magnetisierung (Fe[100]-Richtung) und der schweren Magnetisierung (Fe[111]-Richtung) liegt. Ein Vergleich der Fe-Abscheidung und FeAl-Abscheidungen zeigt, dass mit zunehmendem Anteil an Aluminium in der FeAl-Legierung die Sättigungspolarisation bei der Magnetisierung abnimmt <sup>[75, 115]</sup>. Im Gegensatz nehmen die Koerzitivkraft, Remanenz und der Energieverlust zu, weil die magnetische Eigenschaft von Aluminium bei Raumtemperatur sehr schwach oder nicht ausgeprägt ist <sup>[116]</sup>. Wenn Eisen mit Aluminium legiert wird, sind diese Materialien nicht leicht magnetisierbar bzw. ummagnetisierbar. Je höher der Anteil von Aluminium in den weichmagnetischen Materialien ist, umso größer ist die Koerzitivkraft des Materials und umso mehr wird Energie bei der Magnetisierung verbraucht. Diese Abweichung kommt aus der Bestimmung der Dicke der Probe. Die Koerzitivkraft der FeAl-Abscheidung mit 5 Atom% Aluminium ist relativ hoch. Es wäre möglich, dass die ionische Flüssigkeit noch in dieser Abscheidung verblieben ist.

#### 5.2.4. FeSi-Abscheidung in [Py<sub>1,4</sub>]TfO

[Py<sub>1,4</sub>]TfO ist eine hochviskose ionische Flüssigkeit. Für die Abscheidung muss diese ionische Flüssigkeit auf 90-95 °C erhitzt werden. Der Siedepunkt von SiCl<sub>4</sub> liegt bei 57 °C. Beim Erhitzen verdampft SiCl<sub>4</sub> aus der Lösung. Im Versuch wird daher SiBr<sub>4</sub>-Lösung (Sdp. 153 °C) für die FeSi-

Abscheidung verwendet, damit die FeSi-Legierung hergestellt werden kann. Zur Steuerung des Siliziumgehaltes von unter 10 Atom% in der FeSi-Legierung werden die Elektrolyte  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  und 0,2 M  $\text{SiBr}_4$  bzw. mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  und 0,1 M  $\text{SiBr}_4$  bzw. mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  und 0,05 M  $\text{SiBr}_4$  für die FeSi-Abscheidung untersucht. Die Abscheidung wird bei unterschiedlichen Potentialen durchgeführt. Nach der Abscheidung werden von jeder Probe die Oberfläche, die Zusammensetzung, die Struktur der abgeschiedenen Partikel und die magnetischen Kennwerte bestimmt.

#### 5.2.4.1. FeSi-Abscheidung aus $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ und 0,2 M $\text{SiBr}_4$

##### 5.2.4.1.1. Zyklovoltammetrie

Zuerst wird der Elektrolyt  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  und 0,2 M  $\text{SiBr}_4$  für die Zyklovoltammetrie bei 90-100 °C verwendet. Im Versuch werden ein Kupferplättchen als Arbeitselektrode, ein Platindraht als Referenzelektrode und ein Eisenplättchen als Gegenelektrode verwendet.

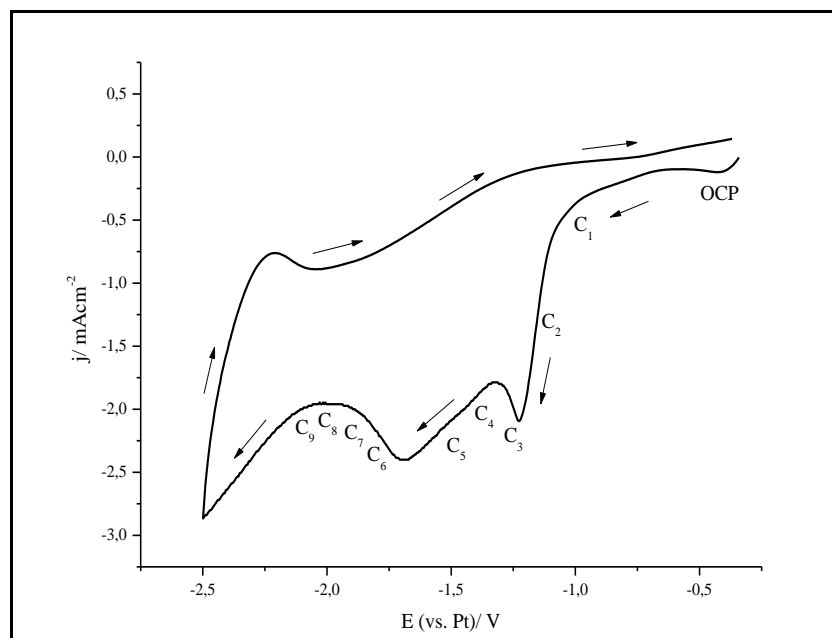


Abb. 5.21: CV von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  und 0,2 M  $\text{SiBr}_4$  bei 95 °C auf Kupfer als Arbeitselektrode

Abb. 5.21 zeigt den Verlauf des Zyklovoltammogramms von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  und 0,2 M  $\text{SiBr}_4$  bei 95 °C auf dem Kupferplättchen. Das Potential wird zwischen -2,5 V und -0,3 V (OCP) bei einer Scangeschwindigkeit von 10 mV/s geändert. Im kathodischen Hinlauf erkennt man drei deutliche Reduktionspeaks bei -1,2 V ( $\text{C}_3$ ), -1,8 V ( $\text{C}_6$ ) und -2,5 V. Um das geeignete Potential für die Abscheidung zu ermitteln, werden die Potentiale von -1,0 V ( $\text{C}_1$ ), -1,2 V ( $\text{C}_2$ ), -1,3 V ( $\text{C}_3$ ), -1,4 V ( $\text{C}_4$ ), -1,5 V ( $\text{C}_5$ ), -1,8 V ( $\text{C}_6$ ), -1,9 V ( $\text{C}_7$ ), -2,0 V ( $\text{C}_8$ ) und -2,1 V ( $\text{C}_9$ ) für die Abscheidung ausgewählt. Die Struktur und Zusammensetzung der Abscheidung bei den ausgewählten Potentialen werden mittels REM und EDX-Spektroskopie charakterisiert.

#### 5.2.4.1.2. Mikroskopische Oberfläche und Zusammensetzung

Die vertikalen bzw. horizontalen Abscheidungen aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  und 0,2 M  $\text{SiBr}_4$  werden bei 95 °C für 1 Stunde mit den ausgewählten Potentialen von -1,0 V, -1,2 V, -1,3 V, -1,4 V, -1,5 V, -1,8 V, -1,9 V, -2,0 V bzw. -2,1 V durchgeführt. Die Kupferplättchen werden mit einer schwarzen Substanz vollständig bedeckt. Die Oberfläche ist glatt und glänzend. Nach der Abscheidung wird die Probe mit Dichlormethan in der Handschuhbox dreimal gewaschen und in der Schleuse der Handschuhbox unter Vakuum getrocknet. Die Oberfläche und Zusammensetzung der Probe werden mittels REM und EDX-Spektroskopie analysiert. Abb. 5.22 zeigt die Struktur der Oberfläche der Abscheidung bei den unterschiedlichen Potentialen.

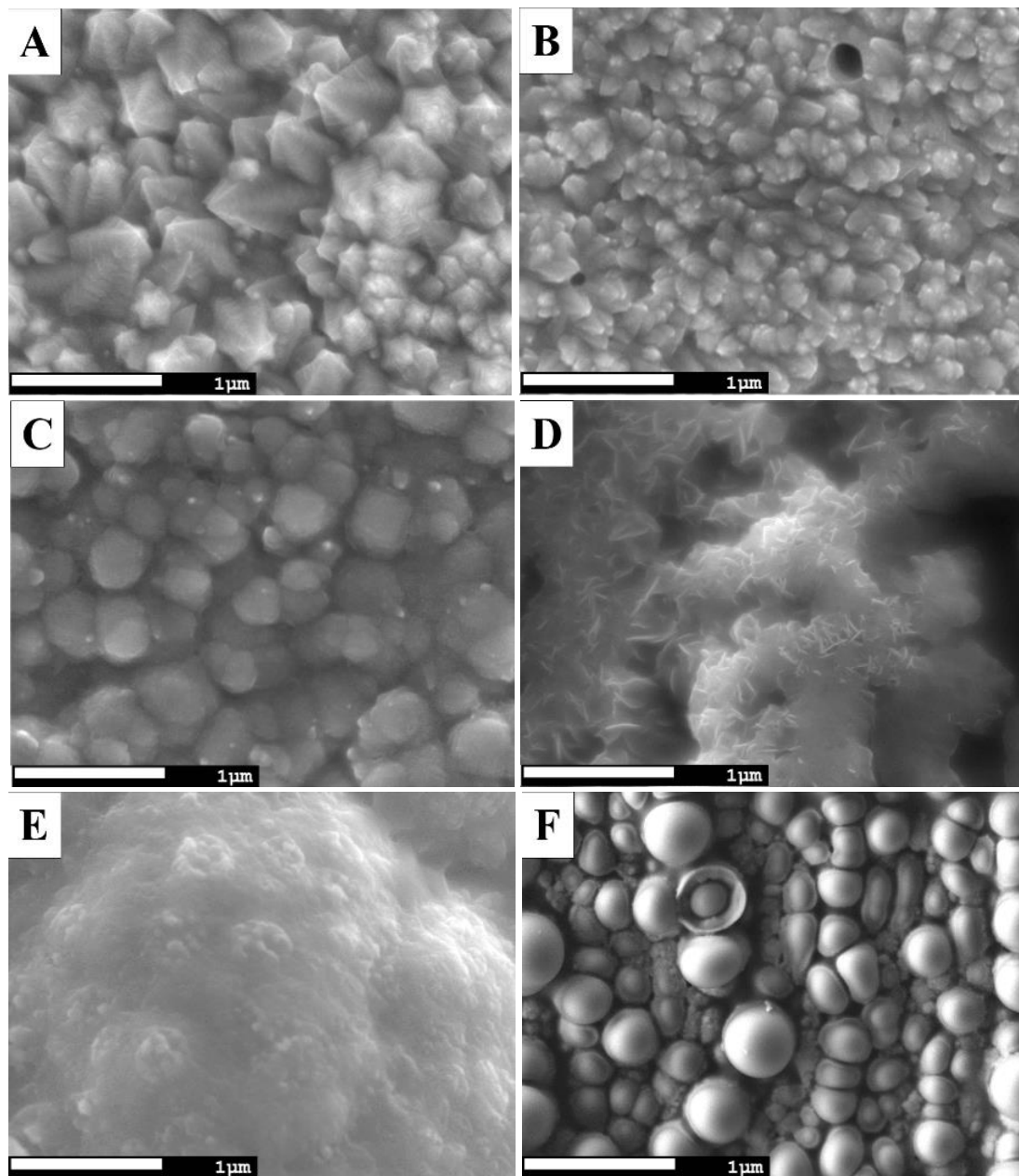


Abb. 5.22: REM-Aufnahmen der Abscheidung aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  und 0,2 M  $\text{SiBr}_4$  bei 95 °C für 1 Stunde auf Kupfer bei A) -1,0 V, B) -1,2 V, C) -1,3 V, D) -1,4 V, E) -1,5 V bzw. F) -1,8 V



Mittels REM erkennt man unterschiedliche Strukturen der abgeschiedenen Partikel bei den unterschiedlichen Potentialen. Die Partikelgröße des abgeschiedenen Materials lässt sich aus der REM-Aufnahme kleiner als 1  $\mu\text{m}$  abschätzen. Tab. 5.9 zeigt die Ergebnisse der EDX-Analyse der Oberfläche der Probe.

Tab. 5.9: EDX-Analyse der Abscheideprodukte aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  und 0,2 M  $\text{SiBr}_4$

Potential	Fe [Atom%]	Si [Atom%]	O [Atom%]	Cl [Atom%]	C [Atom%]
-1,0 V ( $\text{C}_1$ )	84,7	2,3	7,1	3,1	-
-1,2 V ( $\text{C}_2$ )	75,2	8,8	10,5	2,2	-
-1,3 V ( $\text{C}_3$ )	62,1	17,1	13,2	4,6	-
-1,4 V ( $\text{C}_4$ )	20,4	23,6	28,2	1,2	-
-1,5 V ( $\text{C}_5$ )	14,2	35,2	38,8	3,2	-
-1,8 V ( $\text{C}_6$ )	13,1	47,4	19,9	3,2	-
-1,9 V ( $\text{C}_7$ )	23,6	38,7	32,3	5,6	-
-2,0 V ( $\text{C}_8$ )	16,3	24,1	9,8	1,2	25,4
-2,1 V ( $\text{C}_9$ )	13,9	14,9	30,1	1,1	28,3

Das Potential hat einen Einfluss auf die Struktur der Oberfläche und die Zusammensetzung der Abscheidung. Ab -1,0 V findet die Abscheidung der FeSi-Legierung statt. Die abgeschiedenen Partikel (Abb. 5.22A bzw. Abb. 5.22B) haben eine spitze Oberfläche. Die abgeschiedenen Partikel bei -1,0 V bzw. -1,2 V weisen einen Eisengehalt von ca. 75-85 Atom% und einen geringen Siliziumgehalt (weniger als 10 Atom%) auf. Bei negativeren Potentialen nimmt der Siliziumgehalt in der FeSi-Legierung zu. Im Gegensatz dazu nimmt der Eisengehalt in der Abscheidung ab. In der FeSi-Legierung mit ca. 17 Atom% Silizium sind die abgeschiedenen Partikel würfelförmig (Abb. 5.22C). Die abgeschiedenen Partikel bei -1,4 V bzw. -1,5 V (Abb. 5.22D, Abb. 5.22E) sehen wie Watte aus. Der Siliziumgehalt in der FeSi-Legierung liegt von ca. 20-40 Atom% vor. Bei -1,8 V ist der Siliziumgehalt mit ca. 50 Atom% maximal in der FeSi-Legierung, und die abgeschiedenen Partikel sind kugelförmig (Abb. 5.22F) auf der Oberfläche. Ab dem Abscheidungspotential von -1,4 V findet sich ein Eisengehalt von ca. 10-20 Atom% in der FeSi-Legierung. Bei -2,0 V und -2,1 V beginnt die Zersetzung der ionischen Flüssigkeit. Mittels EDX-Spektroskopie wird der Kohlenstoffgehalt in der FeSi-Legierung untersucht. Chlorid findet sich zu ca. 1-6 Atom% in den Abscheideprodukten und stammt aus  $\text{FeCl}_2$ , das im Elektrolyt enthalten ist. Aus den Abscheideversuchen bei unterschiedlichen Potentialen lässt sich erkennen, dass der Eisen- und Siliziumgehalt in der FeSi-Legierung gesteuert werden kann. Aber der hohe Siliziumgehalt (größer als 10 Atom%) in dem weichmagnetischen Material ist nicht geeignet für elektromagnetische Geräte (Transformator, Wandler). Zur Herstellung einer FeSi-Legierung mit einem Siliziumgehalt unter 10 Atom% kann die Abscheidung bei -1,0 V bis -1,2 V durchgeführt werden. In einem neuen Versuch wird die Konzentration von  $\text{SiBr}_4$  verringert.

### 5.2.4.2. FeSi-Abscheidung aus $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ und 0,1 M $\text{SiBr}_4$

#### 5.2.4.2.1. Zyklovoltammetrie

Zur Bestimmung des Reduktionspeaks wird zunächst die Zyklovoltammetrie bei 90-100 °C mit dem hochviskosen Elektrolyt  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  und 0,1 M  $\text{SiBr}_4$  durchgeführt. Im Versuch wird ein Kupferplättchen als Arbeitselektrode, ein Platindraht als Referenzelektrode und ein Eisenplättchen als Gegenelektrode verwendet.

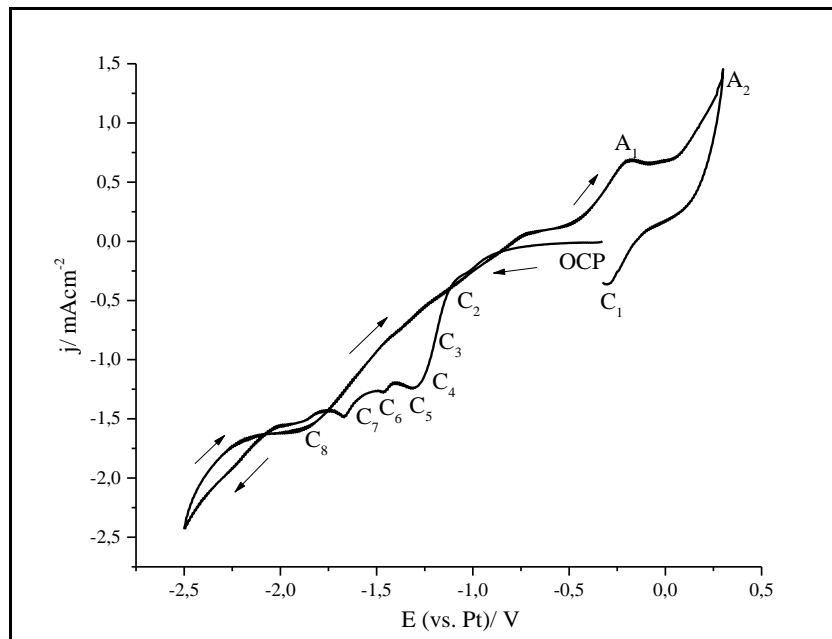


Abb. 5.23: CV von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  und 0,1 M  $\text{SiBr}_4$  bei 95 °C auf Kupfer als Arbeitselektrode

Abb. 5.23 zeigt den Verlauf des Zyklovoltammogramms von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  und 0,1 M  $\text{SiBr}_4$  bei 95 °C auf dem Kupferplättchen. Das Potential wird zwischen -2,5 V und 0,3 V (OCP: -0,3 V) bei einer Scangeschwindigkeit von 10 mV/s eingestellt. Im kathodischen Hinlauf erkennt man fünf Reduktionspeaks bei -0,3 V ( $\text{C}_1$ ), -1,3 V ( $\text{C}_5$ ), -1,4 V ( $\text{C}_6$ ), -1,5 V ( $\text{C}_7$ ) und -1,8 V ( $\text{C}_8$ ). Bei -0,2 V ( $\text{A}_1$ ) findet die Oxidation des Substrats und des abgeschiedenen Eisen(0) zu Eisen(II)-Ion statt. Die Eisen(II)-Ionen werden bei einem Potential von 0,3 V ( $\text{A}_2$ ) weiter zu Eisen(III)-Ionen oxidiert. Wenn das Potential von 0,3 V zum OCP zurückläuft, wird Eisen(III) zu Eisen(II) bei -0,25 V ( $\text{C}_1$ ) reduziert. Für die Abscheidung werden -1,0 V ( $\text{C}_2$ ), -1,1 V ( $\text{C}_3$ ), -1,2 V ( $\text{C}_4$ ), -1,3 V ( $\text{C}_5$ ), -1,4 V ( $\text{C}_6$ ), -1,5 V ( $\text{C}_7$ ) bzw. -1,8 V ( $\text{C}_8$ ) ausgewählt. Die Struktur und Zusammensetzung der Abscheidung bei den ausgewählten Potentialen werden mittels REM und EDX-Spektroskopie charakterisiert.

#### 5.2.4.2.2. Mikroskopische Oberfläche und Zusammensetzung

Die vertikalen bzw. horizontalen Abscheidungen werden bei 95 °C 1 Stunde lang mit den ausgewählten Potentialen von -1,0 V, -1,1 V, -1,2 V, -1,3 V, -1,4 V, -1,6 V bzw. -1,8 V durchgeführt. Die Kupferplättchen sind mit einer schwarzen Substanz vollständig bedeckt. Die Oberfläche ist glatt und

glänzend. Nach der Abscheidung werden die Proben mit Dichlormethan in der Handschuhbox dreimal gewaschen und in der Schleuse der Handschuhbox unter Vakuum getrocknet. Die Oberfläche und Zusammensetzung der Probe werden mittels REM und EDX-Spektroskopie analysiert. Abb. 5.24 zeigt die Struktur der Oberfläche der Abscheidung bei den unterschiedlichen Potentialen.

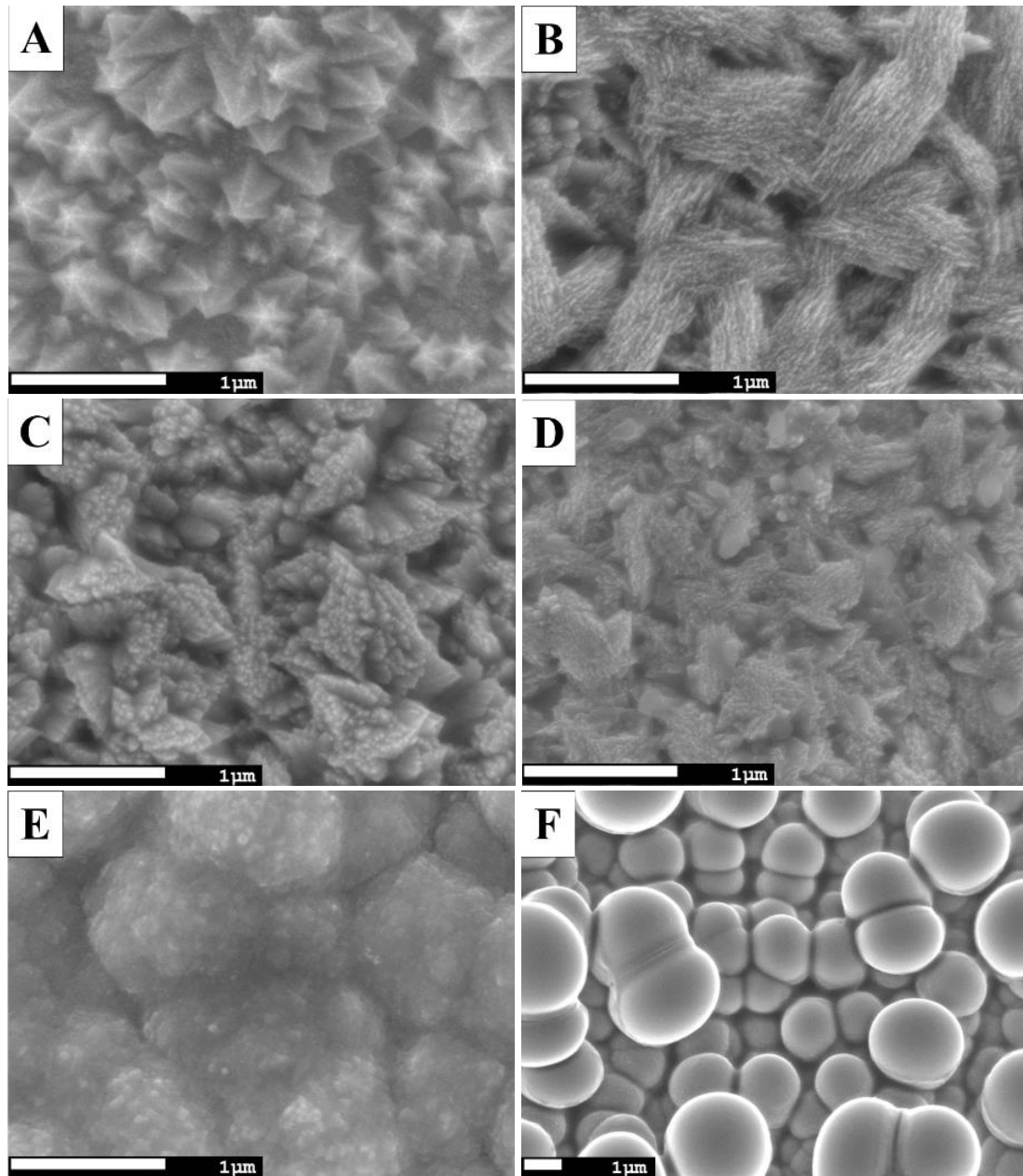


Abb. 5.24: REM-Aufnahmen der Abscheidung aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  und 0,1 M  $\text{SiBr}_4$  bei 95 °C für 1 Stunde auf Kupfer bei A) -1,0 V und -1,1 V, B) -1,2 V, C) -1,3 V, D) -1,4 V, E) -1,5 V bzw. F) -1,8 V

Das Potential hat einen Einfluss auf das Aussehen der Oberfläche nach der Abscheidung. Mittels REM lassen sich unterschiedliche Strukturen der abgeschiedenen Partikel bei den unterschiedlichen

Potentialen erkennen. Die Partikelgröße des abgeschiedenen Materials lässt sich im Nanobereich zu 100 nm abschätzen. Tab. 5.10 zeigt die Ergebnisse der EDX-Analyse der Probe in Atomprozent.

Tab. 5.10: EDX-Analyse der Abscheideprodukte aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  und 0,1 M  $\text{SiBr}_4$

Potential	Fe [Atom%]	Si [Atom%]	O [Atom%]	Cl [Atom%]	C [Atom%]
-1,0 V ( $\text{C}_2$ )	80,6	-	11,0	0,4	-
-1,1 V ( $\text{C}_3$ )	82,1	1,3	11,2	-	-
-1,2 V ( $\text{C}_4$ )	75,8	3,2	12,2	0,5	-
-1,3 V ( $\text{C}_5$ )	77,1	5,4	11,5	1,2	-
-1,4 V ( $\text{C}_6$ )	74,2	6,4	13,1	2,1	-
-1,5 V ( $\text{C}_7$ )	24,2	36,1	29,4	2,6	1,8
-1,8 V ( $\text{C}_8$ )	13,4	50,0	17,9	2,3	18,4

Das Potential hat einen Einfluss auf die Struktur der Oberfläche und auch auf die Zusammensetzung in der Abscheidung. Bei -1,0 V ( $\text{C}_2$ ) wird nur Eisen abgeschieden. Die Form der abgeschiedenen Partikel (Abb. 5.24A) erinnert an spitze Sterne. Ab -1,1 V ( $\text{C}_3$ ) beginnt die Abscheidung der FeSi-Legierung. Der Siliziumgehalt nimmt mit negativerem Potential in der FeSi-Legierung zu. Bei der Abscheidung bei -1,1 V ( $\text{C}_3$ ) erhält man das Abscheideprodukt mit einem geringen Siliziumgehalt von ca. 1 Atom% und die abgeschiedenen Partikel sind spitz (ähnlich wie Abb. 5.24A). Die abgeschiedenen Partikel bei der Abscheidung zwischen -1,1 V und -1,4 V weisen einen hohen Eisengehalt (ca. 70–80 Atom%) und einen Siliziumgehalt von weniger als 7 Atom% auf. Mit einem Siliziumgehalt von 3–7 Atom% sieht die Oberfläche netzförmig nach der Abscheidung bei -1,2 V ( $\text{C}_4$ ), -1,3 V ( $\text{C}_5$ ) bzw. -1,4 V ( $\text{C}_6$ ) aus (Abb. 5.24B, Abb. 5.24C, Abb. 5.24D). Ab -1,5 V ( $\text{C}_7$ ) beginnt die Zersetzung der ionischen Flüssigkeit. Die EDX-Analyse ergibt einem Kohlenstoffgehalt von ca. 2 Atom% in der FeSi-Legierung. Die Oberfläche der FeSi-Legierung mit einem Eisengehalt von ca. 30 Atom% und einem Siliziumgehalt von 30 Atom% besteht aus kugelförmig abgeschiedenen Partikeln (Abb. 5.24E). Nach der Abscheidung bei -1,8 V weist die FeSi-Legierung mit einem geringen Eisengehalt (ca. 15 Atom%) und einen hohen Siliziumgehalt (50 Atom%) auf. Die abgeschiedenen Partikel sehen wie Kugeln aus (Abb. 5.24F). Gleichzeitig wird die ionische Flüssigkeit stark zersetzt. Chlor findet sich ca. 1–2 Atom% in den Abscheideprodukten, das aus  $\text{FeCl}_2$  stammt. Die FeSi-Legierung mit einem Siliziumgehalt unter 10 Atom% kann aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  und 0,1 M  $\text{SiBr}_4$  im Potentialbereich zwischen -1,1 V und -1,4 V abgeschieden werden. Die ionische Flüssigkeit beginnt sich ab -1,5 V zu zersetzen. In nächsten Schritt wird daher die Konzentration von  $\text{SiBr}_4$  weiter verringert, damit die Abscheidung der FeSi-Legierung mit einem Siliziumgehalt von weniger als 10 Atom% über einen großen Potentialbereich gesteuert werden kann und sich gleichzeitig die ionische Flüssigkeit noch nicht zersetzt.

### 5.2.4.3. FeSi-Abscheidung aus $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ und 0,05 M $\text{SiBr}_4$

#### 5.2.4.3.1. Zyklovoltammetrie

Zum Schluss wird der Elektrolyt  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  und 0,05 M  $\text{SiBr}_4$  verwendet. Der Elektrolyt ist ein Feststoff bei Raumtemperatur. Zur Bestimmung des Reduktionspeaks wird die Zyklovoltammetrie bei 90-100 °C durchgeführt. Im Versuch werden ein Kupferplättchen als Arbeitselektrode, ein Platindraht als Referenzelektrode und ein Eisenplättchen als Gegenelektrode verwendet.

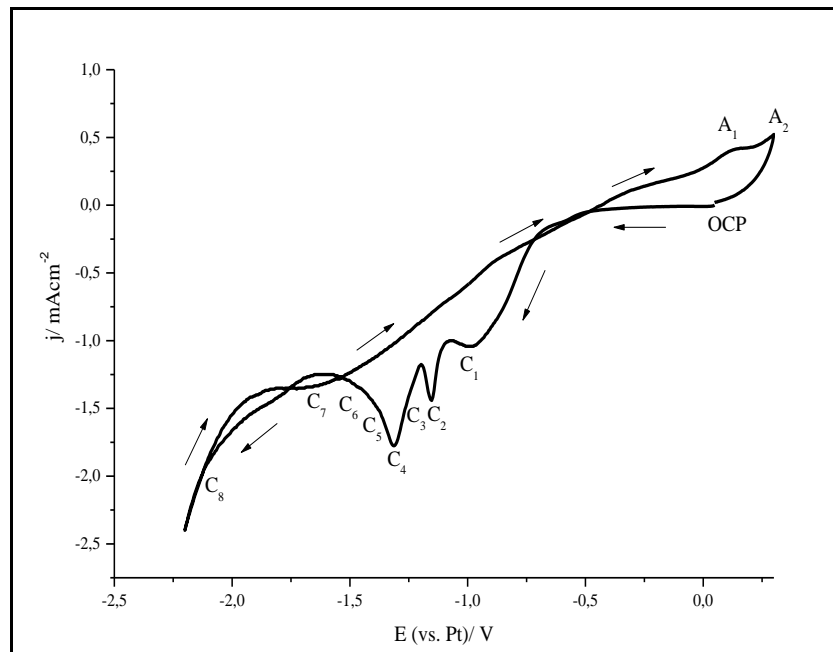


Abb. 5.25: CV von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  und 0,1 M  $\text{SiBr}_4$  bei 95 °C auf Kupfer als Arbeitselektrode

Abb. 5.25 zeigt den Verlauf des Zyklovoltammogramms von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  und 0,05 M  $\text{SiBr}_4$  bei 95 °C auf dem Kupferplättchen. Das Potential wird zwischen -2,2 V und 0,3 V (OCP: -0,1 V) bei einer Scangeschwindigkeit von 10 mV/s eingestellt. Im kathodischen Hinlauf erkennt man drei deutliche Reduktionspeaks bei -1,0 V ( $\text{C}_1$ ), -1,1 V ( $\text{C}_2$ ) und -1,3 V ( $\text{C}_4$ ). Bei 0,1 V ( $\text{A}_1$ ) findet die Oxidation des Substrats und der abgeschiedenen Eisen(0) zu Eisen(II)-Ionen statt. Bei einem positiven Potential von 0,2 V ( $\text{A}_2$ ) beginnt die Oxidation der Eisen(II)-Ionen weiter zu Eisen(III)-Ionen. Es werden die Potentiale von -1,0 V ( $\text{C}_1$ ), -1,1 V ( $\text{C}_2$ ), -1,2 V ( $\text{C}_3$ ), -1,3 V ( $\text{C}_4$ ), -1,4 V ( $\text{C}_5$ ), -1,5 V ( $\text{C}_6$ ), -1,6 V ( $\text{C}_7$ ) bzw. -2,1 V ( $\text{C}_8$ ) für die Abscheidung ausgewählt.

#### 5.2.4.3.2. Mikroskopische Oberfläche und Zusammensetzung

Die vertikalen bzw. horizontalen Abscheidungen werden bei 95 °C 1 Stunde lang mit den ausgewählten Potentialen -1,0 V, -1,1 V, -1,2 V, -1,3 V, -1,4 V, -1,5 V, -1,6 V bzw. -2,1 V durchgeführt. Die schwarzen Abscheidungsprodukte bedecken die Kupferelektrode vollständig. Die Oberfläche ist glatt und glänzend. Nach der Abscheidung werden die Proben mit Dichlormethan in der Handschuhbox dreimal gewaschen

und in der Schleuse der Handschuhbox unter Vakuum getrocknet. Die Oberfläche und die Zusammensetzung der Probe werden mittels REM und EDX-Spektroskopie analysiert. Abb. 5.26 zeigt die Struktur der Oberfläche der Abscheidung bei den unterschiedlichen Potentialen.

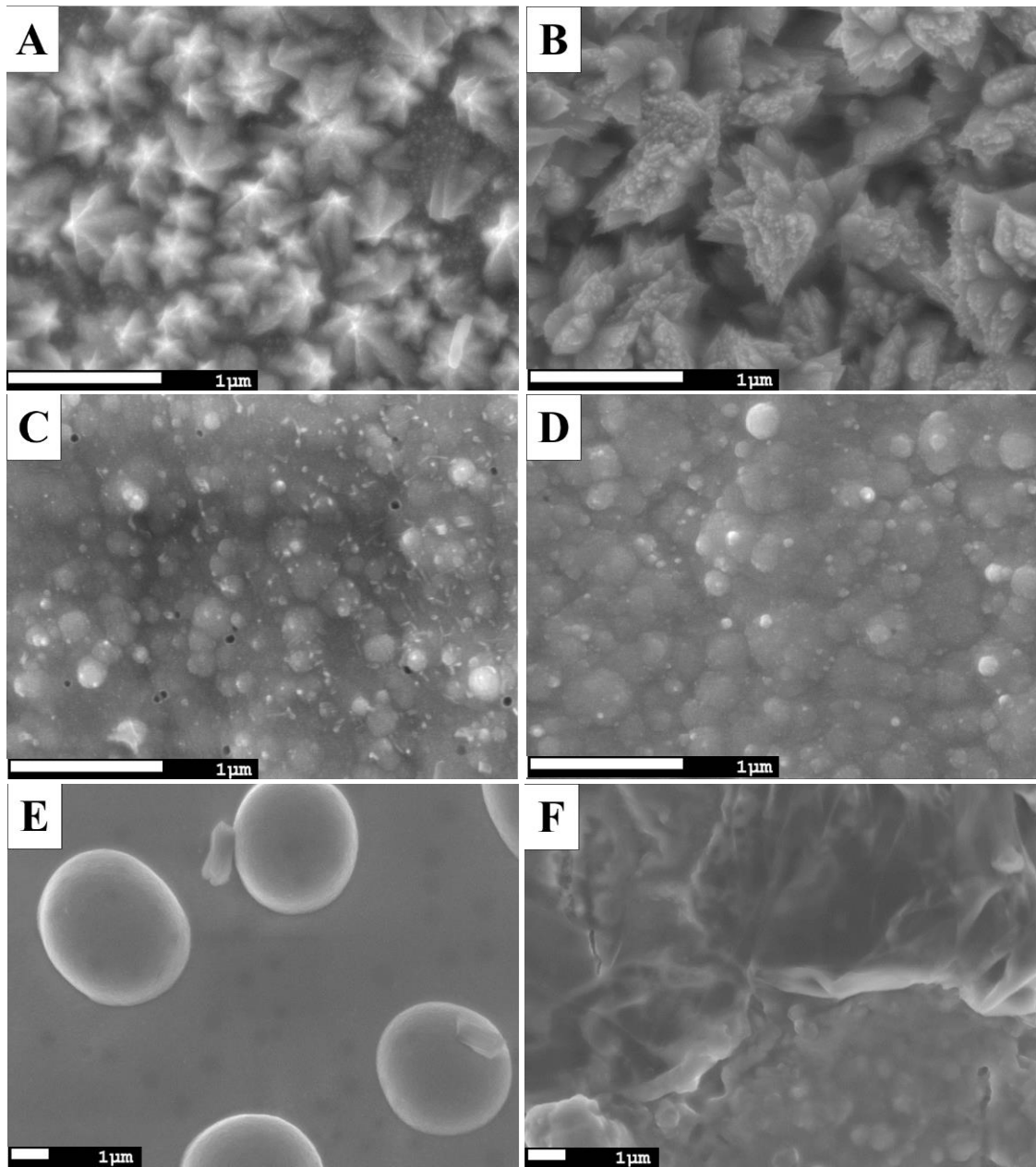


Abb. 5.26: REM-Aufnahmen der Abscheidung aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  und 0,05 M  $\text{SiBr}_4$  bei 95 °C für 1 Stunde auf dem Kupfer bei A) -1,0 V, C) -1,4 V, D) -1,5 V, E) -1,6 V bzw. F) -2,1 V. B) Abscheidung aus gleichem Elektrolyt wobei jeweils eine Stunde bei -1,1 V, -1,2 V und -1,3 V nacheinander abgeschieden wurde.

Das Potential hat einen Einfluss auf das Aussehen der Oberfläche der Abscheidung, wie man beim Vergleich der REM-Aufnahmen (Abb. 5.26) erkennt. Die Partikelgröße des abgeschiedenen Materials liegt im Bereich von 100 nm. Die Zusammensetzung der Abscheidung kann mittels EDX-Spektroskopie ermittelt werden.

Tab. 5.11: EDX-Analyse der Abscheideprodukte aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  und 0,05 M  $\text{SiBr}_4$ 

Potential	Fe [Atom%]	Si [Atom%]	O [Atom%]	Cl [Atom%]	C [Atom%]
-1,00 V ( $\text{C}_1$ )	84,8	-	-	3,4	-
-1,10 V ( $\text{C}_2$ )	79,2	1,7	14,1	0,9	-
-1,20 V ( $\text{C}_3$ )	78,8	2,2	14,1	1,3	-
-1,30 V ( $\text{C}_4$ )	80,4	3,7	10,3	1,8	-
-1,40 V ( $\text{C}_5$ )	70,2	9,8	15,5	2,4	-
-1,50 V ( $\text{C}_6$ )	78,3	7,2	10,4	1,6	-
-1,60 V ( $\text{C}_7$ )	66,2	15,8	11,1	1,8	-
-2,10 V ( $\text{C}_8$ )	31,1	16,8	20,3	4,6	21,5

Tab. 5.11 enthält die Angabe zur prozentualen Verteilung der Elemente in der Abscheidung. Das Potential hat einen Einfluss auf die Struktur der Oberfläche und die Zusammensetzung der Abscheidung. Bei -1,0 V wird nur Eisen abgeschieden. Die abgeschiedenen Partikel (Abb. 5.26A) sehen wie spitze Sterne aus. Ab -1,1 V beginnt die Abscheidung der FeSi-Legierung. Der Siliziumgehalt nimmt mit negativerem Potential in der FeSi-Legierung zu. Nach einer Abscheidung bei -1,1 V ( $\text{C}_2$ ), -1,2 V ( $\text{C}_3$ ) bzw. -1,3 V ( $\text{C}_4$ ) erhält man ähnliche Strukturen der Oberfläche. Die abgeschiedenen Partikel (Abb. 5.26B) der FeSi-Legierung mit geringem Siliziumgehalt (1-4 Atom%) sehen wie spitze Sterne aus. Die EDX-Analyse ergibt, dass die abgeschiedenen Partikel einen hohen Eisengehalt (ca. 75-80 Atom%) und einen geringen Siliziumgehalt (weniger als 4 Atom%) bei -1,1 V, -1,2 V bzw. -1,3 V aufweisen. Bei einem Siliziumgehalt zwischen 7 und 10 Atom% entsteht eine netzförmige Oberfläche (Abb. 5.26C, Abb. 5.26D). Bis -1,5 V enthält die FeSi-Legierung einen hohen Eisengehalt. Bei einem Abscheidungspotential von -1,6 V bilden sich kugelförmige Partikel (Abb. 5.26E), die einen Siliziumgehalt über 10 Atom% aufweisen. Bei -2,1 V wird die ionische Flüssigkeit bereits zersetzt. Die FeSi-Legierungen weisen einen Chlorgehalt von ca. 1-5 Atom% auf. Zur Herstellung einer FeSi-Legierung mit einem Siliziumgehalt niedriger als 10 Atom% wird der Potentialbereich zwischen -1,1 V und -1,5 V ausgewählt. In diesem Potentialbereich ist die ionische Flüssigkeit stabil.

Die Zusammensetzung und die Struktur der abgeschiedenen Partikel im Elektrolyten  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  und unterschiedlichen Mengen  $\text{SiBr}_4$  (0,2 M, 0,1 M bzw. 0,05 M) kann durch das Abscheidungspotential gesteuert werden. Ein Siliziumanteil (weniger als 10 Atom%) der FeSi-Legierung kann im Potentialbereich von -1,0 V bis -1,2 V (0,2 M  $\text{SiBr}_4$ ), von -1,1 V bis -1,4 V (0,1 M  $\text{SiBr}_4$ ), von -1,1 V bis -1,5 V (0,05 M  $\text{SiBr}_4$ ) erhalten werden. Mit der niedrigeren Konzentration von  $\text{SiBr}_4$  können die Abscheideprodukte mit dem gewünschten Anteil von Silizium in der stabilen ionischen Flüssigkeit leicht hergestellt werden. Aus diesem Grund wird der Elektrolyt  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  und 0,05 M  $\text{SiBr}_4$  für die Herstellung der FeSi-Legierung ausgewählt.

#### 5.2.4.4. Strukturaufklärung der FeSi-Abscheidung

Mit der XRD-Analyse kann untersucht werden, ob es sich bei der Probe um elementares Eisen und elementares Silizium handelt und ob die abgeschiedenen Partikel der FeSi-Abscheidung kristallin sind. Die Abscheidung aus Elektrolyt  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  und 0,05 M  $\text{SiBr}_4$  erfolgt bei 95 °C und -1,5 V für 2 Stunden. Die Messung wird durch die Cu-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ) mit 40 kV/40 mA und zwischen 10° und 100° bei einer Winkeländerung von 0,02° in 10 s durchgeführt.

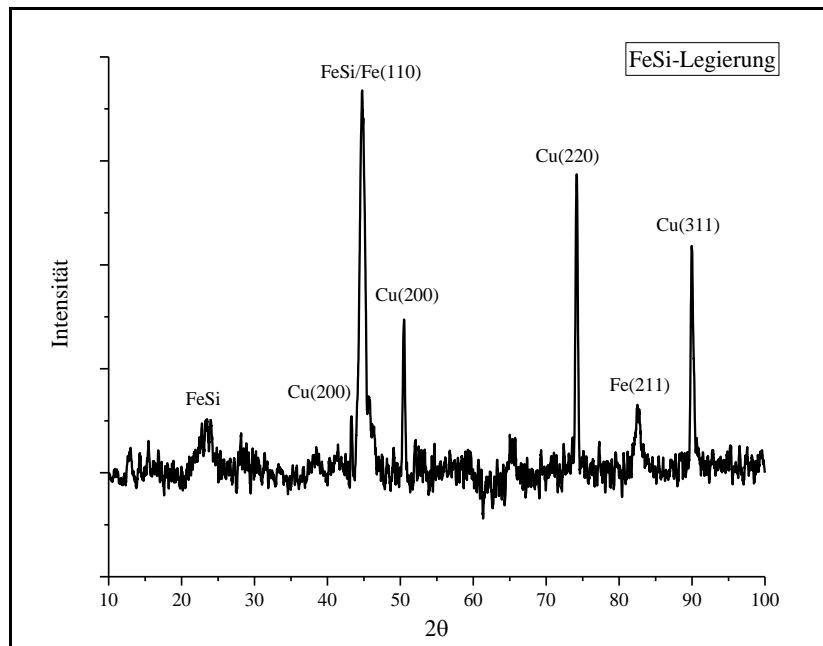


Abb. 5.27: XRD der FeSi-Abscheidung aus Elektrolyt  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  und 0,05 M  $\text{SiBr}_4$  für 2 Stunden bei -1,5 V auf Kupfer

Abb. 5.27 zeigt das Diffraktogramm der FeSi-Abscheidung zwischen 10° und 100°. Die Probe enthält ca. 8 Atom% Silizium. Im XRD finden sich die Beugungspeaks des Kupfersubstrats (ICOD: 00-002-1225) von Cu(111), Cu(200), Cu(220) und Cu(311). Außerdem sind Beugungspeaks bei 44,91° und bei 82,81° zu erkennen. Bei 23,5° gibt es noch einen breiten Peak mit niedriger Intensität, welcher in der Fe-Abscheidung (Abb. 4.15) nicht zu sehen ist. Es wäre möglich, dass es sich um eine FeSi-Legierung handelt. Die zwei intensiven Beugungspeaks (Referenz Code: 96-900-6622) beweisen, dass Eisen und Silizium durch die elektrochemische Abscheidung legiert werden können. Fe(110) und FeSi-Abscheidung liegen bei 44,91° und Fe(211) bei 82,81°. Die kristallinen Partikel sind kubisch. Die Röntgendiffraktogramme der FeSi-Abscheidungen aus den Elektrolyten von 0,2 M  $\text{SiBr}_4$ , 0,1 M  $\text{SiBr}_4$  und 0,05 M  $\text{SiBr}_4$  sind ähnlich. Die FeSi-Legierungen können aus den Elektrolyten  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  mit unterschiedlichen Menge  $\text{SiBr}_4$  (0,2 M, 0,1 M bzw. 0,05 M) hergestellt werden, jedoch sind auch die Beugungspeaks von Kupfer zu erkennen. Durch die Scherrer-Gleichung kann die Kristallgröße der abgeschiedenen Partikel zu durchschnittlich ca. 20 nm berechnet werden.



#### 5.2.4.5. Magnetische Charakterisierung der FeSi-Abscheidung

Nach der vertikalen bzw. horizontalen Abscheidung werden die magnetischen Eigenschaften der FeSi-Legierung bestimmt. Die vertikalen bzw. horizontalen Abscheidungen aus dem Elektrolyten  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$  und 0,05 M  $\text{SiBr}_4$  erfolgen bei  $95^\circ$  für 2-3 Stunden. Die Proben enthalten als Hauptbestandteil Eisen (65-80 Atom%) mit 2, 4, 7, 15 Atom% Aluminium je nach Abscheidungs-Potential. Die Messung wird mit der Frequenz von 10 Hz bis 100 Hz und jeweils einer Amplitude in Höhe von 1000 mV bis 6000 mV in 500 mV-Schritten an Luft bei Raumtemperatur durchgeführt. Vor der Messung muss die Querschnittsfläche der FeSi-Abscheidung berechnet werden.

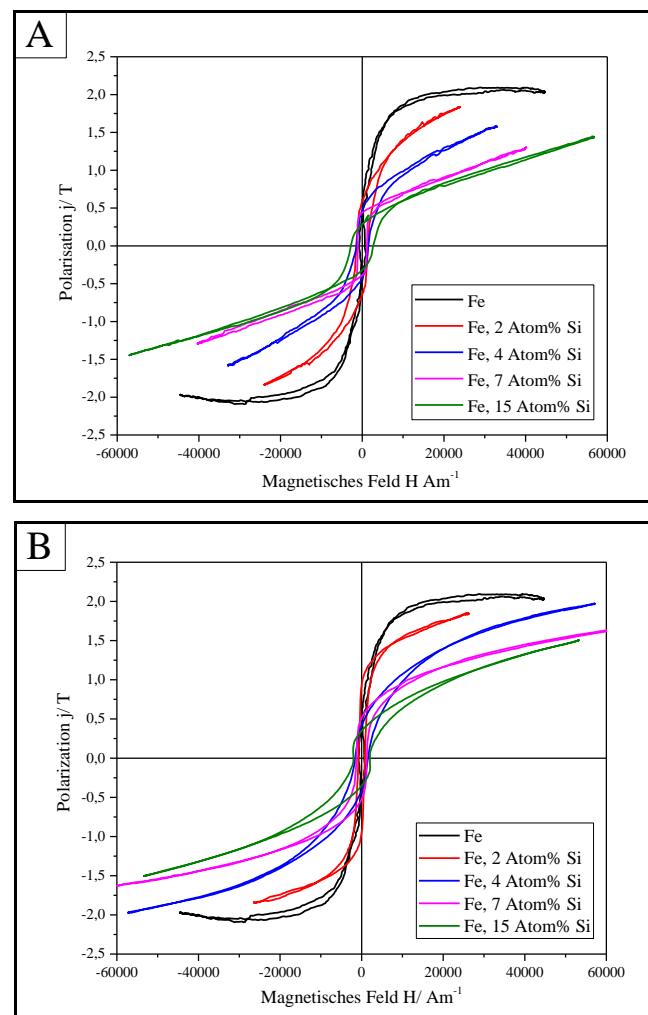


Abb. 5.28: Der Verlauf der Hysteresemessung von der A) vertikalen bzw. B) horizontalen FeSi-Abscheidung mit einer Frequenz von 20 Hz und einer Amplitude von 3500 mV

Abb. 5.28 zeigt den Verlauf der Hysteresekurve der vertikalen bzw. horizontalen FeSi-Abscheidung mit einer Frequenz von 20 Hz und einer Amplitude von 3500 mV. Durch die Gleichungen (8-14) aus Kap. 4.5.2 ergibt sich die Schnittfläche der abgeschiedenen Schicht der FeSi-Legierung zu ca. 0,016-0,018 mm<sup>2</sup> und die Dicke der Abscheidung zu ca. 5-6  $\mu\text{m}$ . Die magnetischen Kennwerte sind vom Siliziumgehalt in der Legierung abhängig.

Tab. 5.12: Die magnetischen Kennwerte der FeSi-Legierung (vertikale und horizontale Abscheidung)

	Vertikal FeSi				Horizontal FeSi			
Siliziumgehalt [Atom%]	2	4	7	15	2	4	7	15
Sättigungspolarisation $J_0$ [T]	1,89	1,82	1,79	1,67	1,90	1,81	1,77	1,68
Sättigungspolarisation $J_0$ [T] aus Literatur <sup>[75, 113, 117]</sup>	2,10	2,01	1,86	1,56	2,10	2,01	1,86	1,56
Koerzitivkraft [A/m]	1403	1485	2528	3451	1381	833	1441	2706
Gesamter Induktionsverlust $P_{ges.}$ [J/m <sup>3</sup> ]	5981	7188	6182	7622	2332	5141	5651	327

Tab. 5.12 zeigen die magnetischen Kennwerte der vertikalen und horizontalen FeSi-Abscheidung. Je mehr Silizium in der Legierung enthalten ist, umso niedriger ist die Sättigungspolarisation, und umso schwerer werden die abgeschiedenen Materialien magnetisiert<sup>[75, 117]</sup>. Mit zunehmendem Siliziumgehalt in der Legierung nehmen die Koerzitivkraft und der Energieverlust bei der Magnetisierung zu. Beim Vergleich der Sättigungspolarisation  $J_0$  finden sich Abweichungen zwischen der Literatur und den gemessenen Werten. Die Abweichung kommt aus der Bestimmung der Dicke und der Querschnittsfläche, weil die Dicke und die Querschnittsfläche der abgeschiedenen FeSi-Legierung nicht genau gemessen, sondern durch die Gleichungen (8-14) aus Kap. 4.5.2 berechnet werden können. Abb. 5.29 zeigt den Vergleich der Hysteresekurve der FeSi-Legierung mit ca. 7 Atom% Silizium bei der horizontalen Abscheidung und der vertikalen Abscheidung.

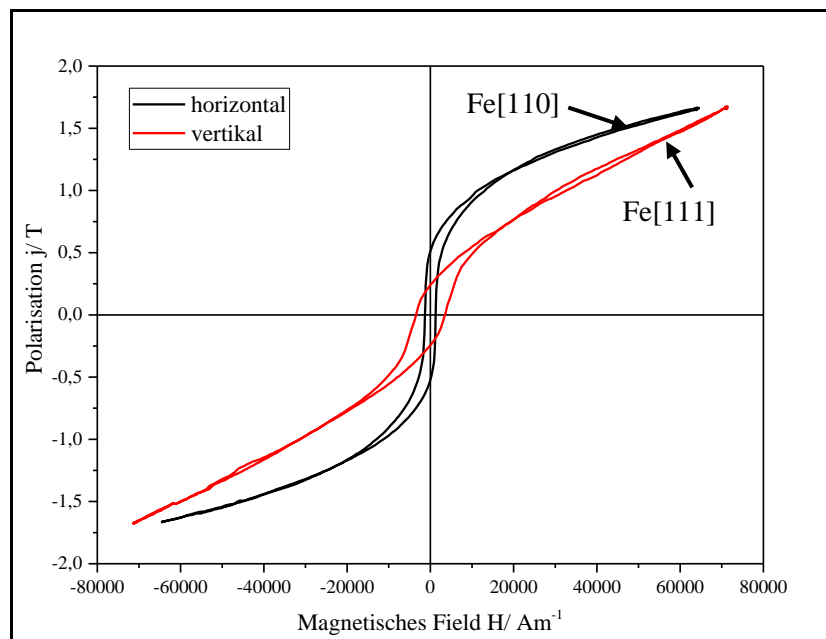


Abb. 5.29: Hysteresekurve der vertikalen bzw. horizontalen Abscheidung von Fe (7 Atom% Si) mit einer Frequenz von 20 Hz und einer Amplitude von 3500 mV

Tab. 5.13: Die magnetischen Kennwerte der vertikalen und horizontalen Abscheidung von Fe (7% Si)

Fe (7% Atom Si)	vertikal	horizontal
Sättigungspolarisation $J_0$ [T]	1,79	1,77
Sättigungspolarisation $J_0$ [T] aus Literatur <sup>[117]</sup>	1,96	1,96
Koerzitivkraft $H_c$ [A/m]	2528	1441
Gesamter Induktionsverlust $P$ [J/m <sup>3</sup> ]	6182	5651

Sowohl bei der vertikalen als auch der horizontalen Abscheidung der Legierung von Eisen mit 7 Atom% Silizium findet man die gleiche Sättigungspolarisation. In Abb. 5.29 sind die Verläufe bei den unterschiedlichen Abscheidungsweisen zu sehen. Durch die vertikale Abscheidung weist die Legierung eine hohe Koerzitivkraft bei der Ummagnetisierung und einen hohen Energieverlust im Magnetisierungsprozess auf. Die Hysteresekurve der horizontalen FeSi-Abscheidung (7 Atom% Silizium) läuft in die Fe[110]-orientierte Richtung (vgl. Abb. 3.20). Das bedeutet, dass die horizontalen abgeschiedenen FeSi-Legierungen zwischen der leichten Magnetisierung (Fe[100]-Richtung) und der schweren Magnetisierung (Fe[111]-Richtung) liegen. Die Hysteresekurve der vertikalen FeSi-Abscheidung (7 Atom% Silizium) läuft in die Fe[111]-orientierte Richtung (vgl. Abb. 3.20). Diese abgeschiedene FeSi-Legierung weist eine schwere Magnetisierung auf. Bei der horizontalen Abscheidung besitzt die FeSi-Legierung eine niedrige Koerzitivkraft und einen geringen Energieverlust. Zur Herstellung des weichmagnetischen Materials (FeSiAl-Legierung) mit einem geringen Energieverlust, einer niedrigen Koerzitivkraft und für die leichte Magnetisierung wird die horizontale Abscheidung in weiteren Versuchen verwendet.

### 5.2.5. FeSiAl-Abscheidung in [Py<sub>1,4</sub>]TfO

Es soll eine FeSiAl-Legierung hergestellt werden. Dies soll aus den Elektrolyten [Py<sub>1,4</sub>]TfO mit 0,2 M FeCl<sub>2</sub>, 2,75 M AlCl<sub>3</sub> und 0,05 M SiBr<sub>4</sub>, bzw. [Py<sub>1,4</sub>]TfO mit 0,2 M FeCl<sub>2</sub>, 2,75 M AlCl<sub>3</sub> und 0,2 M SiCl<sub>4</sub> bzw. [Py<sub>1,4</sub>]TfO und Toluol mit 0,2 M FeCl<sub>2</sub>, 2,75 M AlCl<sub>3</sub> und 0,2 M SiCl<sub>4</sub> bei unterschiedlichen Potentialen durch horizontale Abscheidung versucht werden. Das Abscheideprodukt soll bezüglich der Gehalte (im Atomprozent) an Fe, Si und Al charakterisiert werden.

#### 5.2.5.1. Abscheidung aus [Py<sub>1,4</sub>]TfO mit 0,2 M FeCl<sub>2</sub>, 2,75 M AlCl<sub>3</sub> und 0,05 M SiBr<sub>4</sub>

##### 5.2.5.1.1. Zyklovoltammetrie

Zur Herstellung einer FeSiAl-Legierung durch elektrochemische Abscheidung wird der Elektrolyt [Py<sub>1,4</sub>]TfO mit 0,2 M FeCl<sub>2</sub>, 2,75 M AlCl<sub>3</sub> und 0,05 M SiBr<sub>4</sub> verwendet. Bei Raumtemperatur ist dieser Elektrolyt ein Feststoff. Für die CV-Messung muss der Elektrolyt auf 95 °C erhitzt werden. Im Versuch werden ein Kupferplättchen als Arbeitselektrode, ein Platindraht als Referenzelektrode und ein Eisenplättchen als Gegenelektrode verwendet.

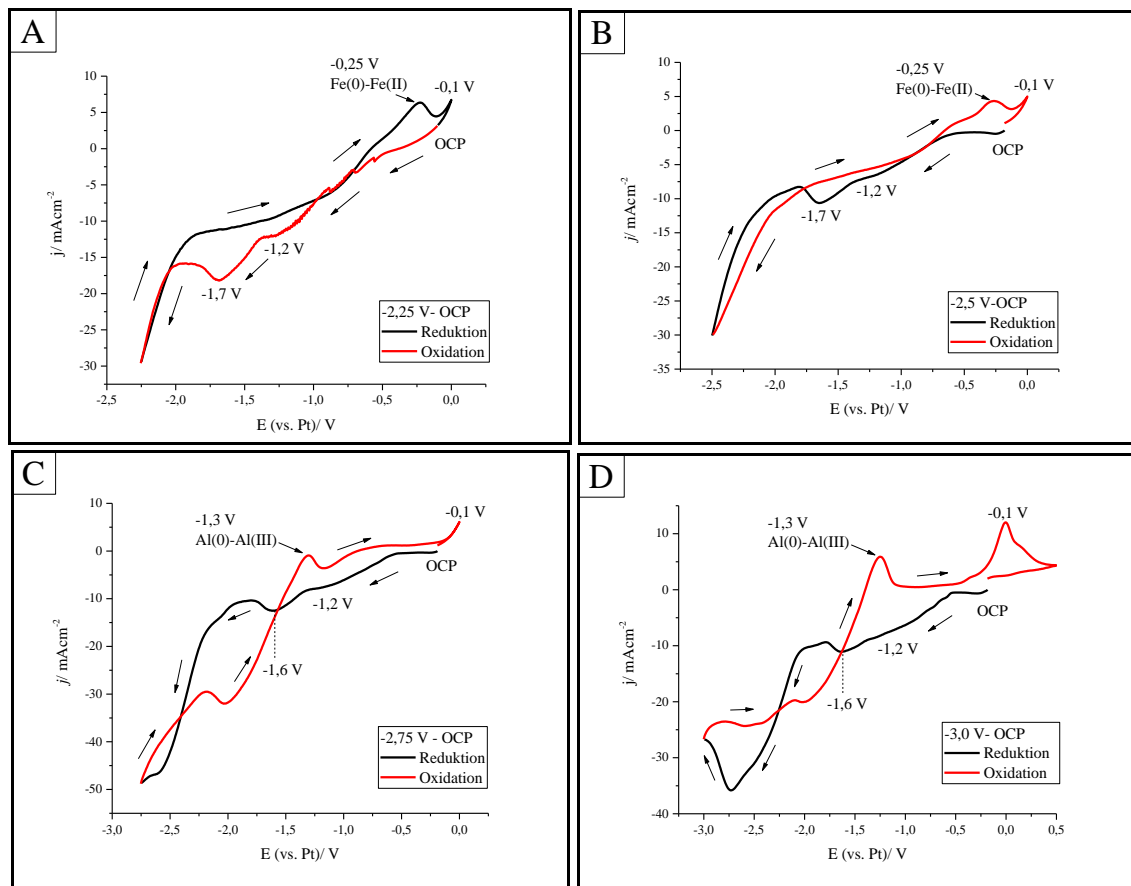


Abb. 5.30: CV von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$ , 2,75 M  $\text{AlCl}_3$  und 0,05 M  $\text{SiBr}_4$  bei 95 °C auf Kupfer bei A) -2,25 V bis OCP, B) -2,5 V bis OCP, C) -2,75 V bis OCP bzw. D) -3,0 V bis 0,5 V

Abb. 5.30 zeigt das Zyklovoltammogramm von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$ , 2,75 M  $\text{AlCl}_3$  und 0,05 M  $\text{SiBr}_4$  bei 95 °C auf Kupfer. Das Potential wird zwischen -2,25 V und -0,2 V (OCP), zwischen -2,5 V und -0,2 V (OCP), zwischen -2,75 V und -0,2 V (OCP) bzw. zwischen -3,0 V und 0,5 V (OCP: -0,1 V) bei einer Scangeschwindigkeit von 10 mV/s eingestellt. Die Reduktionspeaks finden sich bei -1,2 V und -1,7 V (Abb. 5.30A, 5.30B) bzw. -1,2 V und -1,6 V (Abb. 5.30C, Abb. 5.30D). Bei -0,1 V liegt der Oxidationspeak des Substrats. Abb. 5.30A und Abb. 5.30B zeigen die Oxidation des abgeschiedenen Eisen(0) zu Eisen(II)-Ionen bei -0,25 V. Wenn das Potential weiter zu -2,75 V (Abb. 5.30C) bzw. zu -3,0 V (Abb. 5.30D) sinkt, findet die Oxidation von abgeschiedenem Aluminium(0) zu Aluminium(III)-Ionen bei -1,3 V statt. Aluminium wird auf der Arbeitselektrode bei einem Potential von -2,75 V abgeschieden. In weiteren Versuchen werden die Potentiale von -1,0 V bis -2,0 V mit jeweils -0,1 V Differenz für die Abscheidung ausgewählt.

#### 5.2.5.1.2. Mikroskopische Oberfläche und Zusammensetzung

Die horizontalen Abscheidungen werden aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$ , 2,75 M  $\text{AlCl}_3$  und 0,05 M  $\text{SiBr}_4$  bei 95 °C für 1 Stunde mit dem ausgewählten Potential von -1,0 V bis -2,0 V (jeweils -0,1 V Differenz) durchgeführt. Die Abscheidprodukte (schwarze Substanz) bedecken die Kupferplättchen

vollständig. Danach werden die Proben mit Aceton und Dichlormethan in der Handschuhbox mehrmals gewaschen und in der Schleuse der Handschuhbox unter Vakuum getrocknet. Die Oberfläche und die Zusammensetzung der Probe werden mittels REM und EDX-Spektroskopie analysiert.

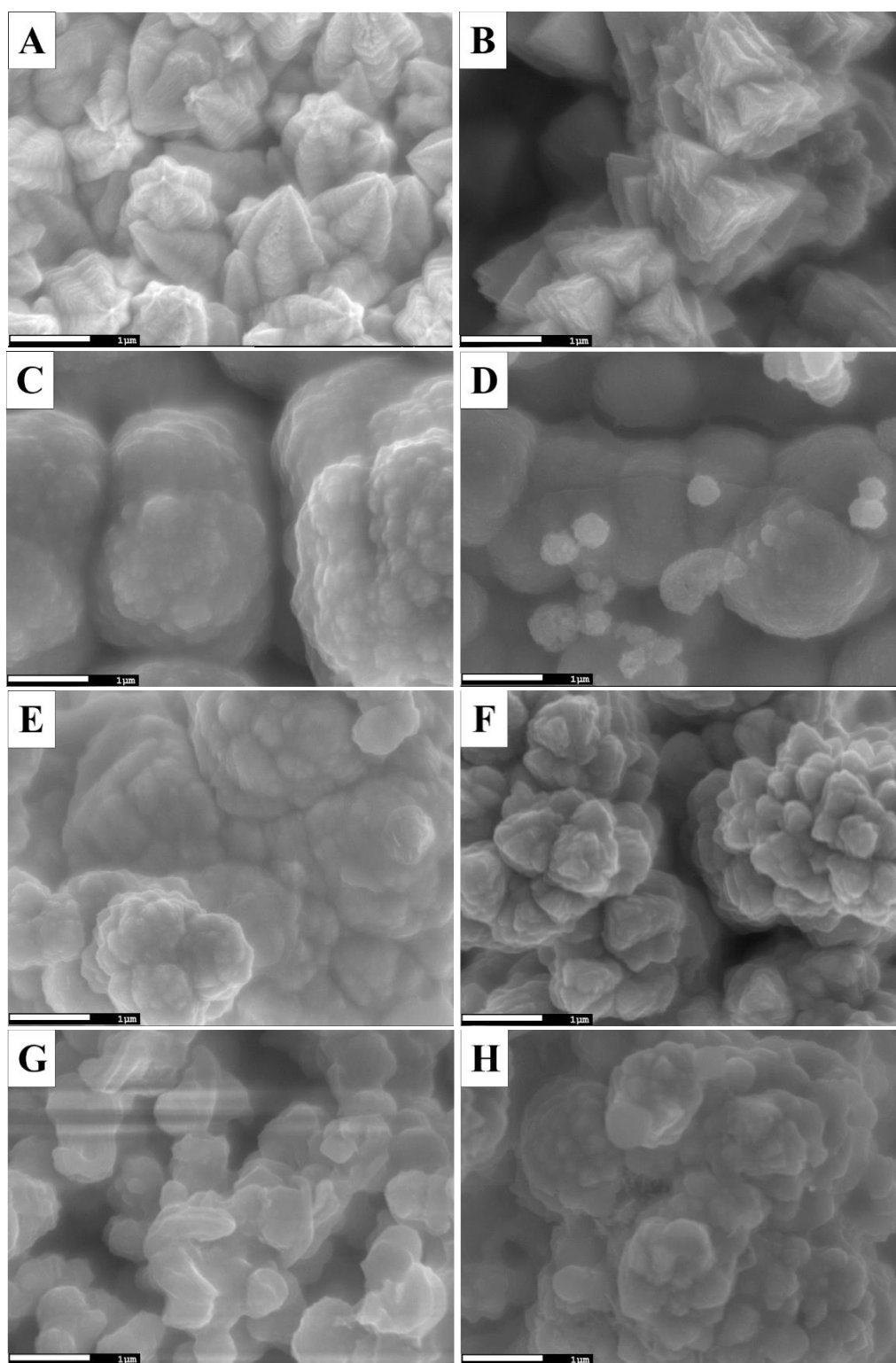


Abb. 5.31 REM-Aufnahmen der Abscheidung aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$ , 2,75 M  $\text{AlCl}_3$  und 0,05 M  $\text{SiBr}_4$  bei 95 °C für 1 Stunde auf Kupfer bei A) -1,2 V, B) -1,3 V C) -1,4 V, D) -1,5 V E) -1,6 V, F) -1,7 V, G) -1,8 V bzw. H) -1,9 V

Das Potential hat einen Einfluss auf das Aussehen der Oberfläche der Abscheidung, wie man anhand der REM-Aufnahmen erkennt. Die Partikelgröße des abgeschiedenen Materials liegt im Mikrometerbereich.

Tab. 5.14: EDX-Analyse der Abscheideprodukte aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$ , 2,75 M  $\text{AlCl}_3$  und 0,05 M  $\text{SiBr}_4$

Potential	Fe [Atom%]	Si [Atom%]	Al [Atom%]	Cl [Atom%]	O [Atom %]
-1,2 V	80,7	0	2,9	1,5	11,4
-1,3 V	77,0	0,3	3,6	1,9	15,3
-1,4 V	76,4	0,5	7,2	3,0	10,7
-1,5 V	74,5	2,4	11,9	2,4	5,4
-1,6 V	74,6	2,5	3,3	2,3	9,7
-1,7 V	35,7	18,5	2,6	5,1	30,9
-1,8 V	27,4	25,1	2,6	4,2	33,8
-1,9 V	66,5	2,1	4,3	5,9	13,9
-2,0 V	23,1	7,2	4,2	7,1	27,7

Tab. 5.14 enthält die Ergebnisse der EDX-Analyse der Abscheidung in Atomprozent. Das Potential hat einen Einfluss auf die Struktur der Oberfläche und die Zusammensetzung der Abscheidung. Ab -1,2 V werden Eisen und Aluminium bevorzugt abgeschieden. Die Form der abgeschiedenen Partikel mit einem geringen Aluminiumgehalt (2-3 Atom%) ähnelt spitzen Sternen (Abb. 5.31A, Abb. 5.31B). Im Bereich des Abscheidungspotentials von -1,2 V bis -1,4 V nimmt der Anteil von Aluminium in der Legierung zu. Die abgeschiedenen Partikel sind kugelförmig (Abb. 5.31C). Bei -1,5 V beginnt die Abscheidung von Silizium. Dabei beträgt der maximale Aluminiumgehalt 12 Atom% in den abgeschiedenen Partikeln. Die abgeschiedenen Partikel (Abb. 5.31D) sind komprimiert angeordnet. Mit einem negativeren Abscheidungspotential von -1,5 V bis -1,8 V nimmt der Siliziumgehalt in der Abscheidung zu. Bei -1,8 V erreicht der Siliziumgehalt 25 Atom% in der Legierung. Ab -1,5 V bleibt der Aluminiumgehalt (ca. 3-4 Atom%) in der Abscheidung fast konstant. Bei der Abscheidung zwischen -1,5 V und -1,8 V erhält man sehr feine Partikel (Abb. 5.31E-G). Ab einem Potential von -1,8 V sinkt der Siliziumgehalt in der Abscheidung. Bei -1,9 V und -1,6 V weisen die Abscheidungen eine ähnliche Zusammensetzung auf, deshalb ähneln sich die abgeschiedenen Partikel (Abb. 5.31E, Abb. 5.31H). Aus dem Zyklovoltammogramm (Abb. 5.30) kann man erkennen, dass nur Aluminium bei einem Potential kleiner als -2,5 V abgeschieden wird. Die EDX-Ergebnisse zeigen, dass der Eisengehalt niedrig und der Sauerstoffgehalt in der Abscheidung hoch sind. Auch nach mehrmaligem Waschen mit Aceton und Dichlormethan verbleibt noch Elektrolyt ( $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ) in den Abscheideprodukten, dabei geht etwas von dem abgeschiedenen Material verloren (d. h. die Dicke der Abscheidung wird geringer). Trotz der verlängerten Abscheidungszeit von 3 Stunden gibt es immer noch keine dicke Schicht der Abscheidung.

Die Proben sind nicht geeignet für XRD-Messungen und magnetische Messungen. In den weiteren Arbeiten wird daher versucht, ein anderes Siliziumsalz ( $\text{SiCl}_4$ ) zu verwenden, um eine Legierung, die für eine XRD-Analyse und eine magnetische Messung geeignet sind, zu erhalten.

### 5.2.5.2. Abscheidung aus $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ , 2,75 M $\text{AlCl}_3$ und 0,2 M $\text{SiCl}_4$

#### 5.2.5.2.1. Zyklovoltammetrie

Zur Herstellung einer FeSiAl-Legierung durch die elektrochemische Abscheidung wird der Elektrolyt  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$ , 2,75 M  $\text{AlCl}_3$  und 0,2 M  $\text{SiCl}_4$  verwendet. Vor der Abscheidung wird die Zyklovoltammetrie durchgeführt. Bei Raumtemperatur liegt der Elektrolyt als Feststoff vor. Für die CV-Messung muss der Elektrolyt auf 95 °C erhitzt werden. Im Versuch dient ein Kupferplättchen als Arbeitselektrode, ein Platindraht als Referenzelektrode und ein Eisenplättchen als Gegenelektrode.

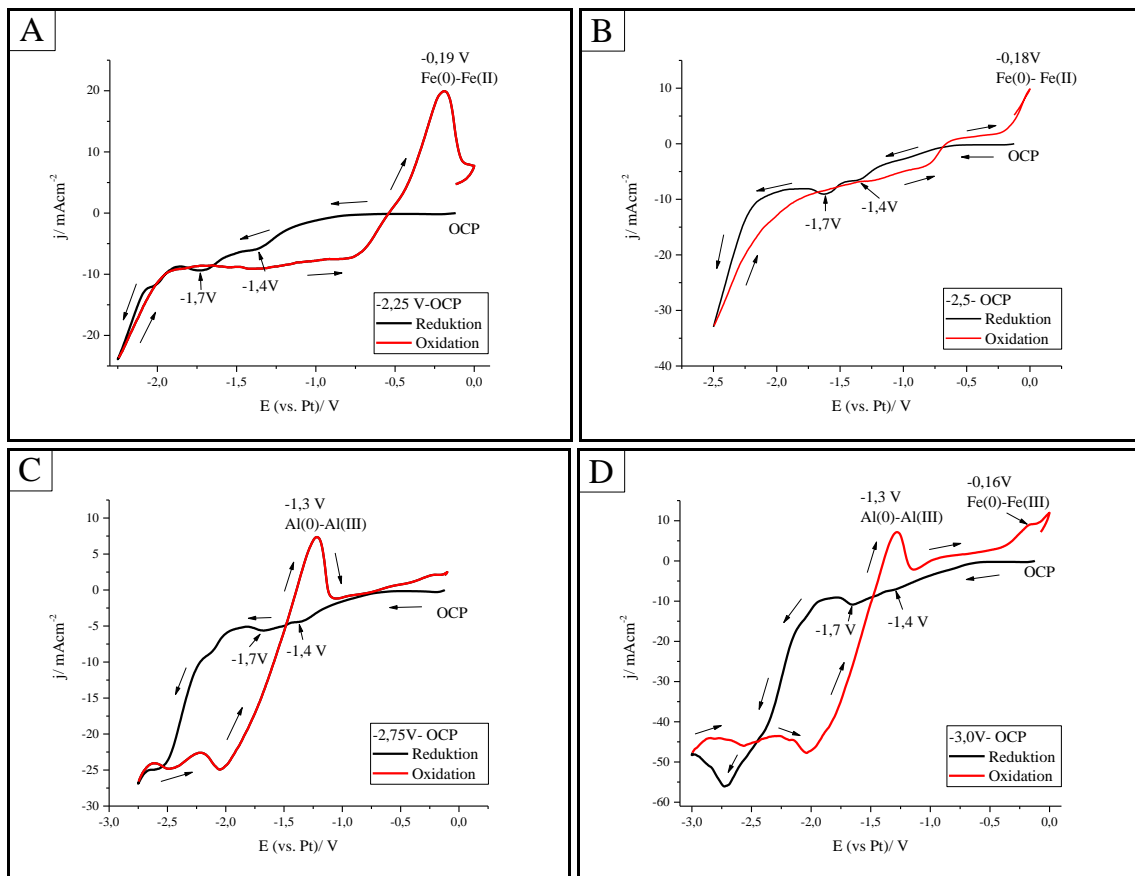


Abb. 5.32: CV von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$ , 2,75 M  $\text{AlCl}_3$  und 0,2 M  $\text{SiCl}_4$  bei 95 °C auf Kupfer bei A) -2,25 V bis 0,0 V, B) -2,5 V bis -0,1 V, C) -2,75 V bis -0,1 V bzw. D) -3,0 V bis 0,0 V

Abb. 5.32 zeigt den Verlauf des Zyklovoltammogramms von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$ , 2,75 M  $\text{AlCl}_3$  und 0,2 M  $\text{SiCl}_4$  bei 95 °C auf Kupfer. Die Potentiale werden jeweils zwischen -2,25 V und 0,0 V (OCP), zwischen -2,5 V und -0,1 V (OCP), zwischen -2,75 V und -0,1 V (OCP), bzw. zwischen -3,0 V und 0,0 V (OCP) mit 10 mV/s eingestellt. Die Stromdichte nimmt mit dem negativen Potential zu. Reduktionspeaks finden sich bei -1,4 V und -1,7 V. Wie in Abb. 5.32A und Abb. 5.32B zu sehen ist,

findet die Oxidation von abgeschiedenem Eisen(0) zu Eisen(II)-Ionen bei -0,19 V und -0,18 V statt. Wenn das Potential weiter zu -2,75 V (Abb. 5.32C) und -3,0 V (Abb. 5.32D) geändert wird, findet die Oxidation von abgeschiedenem Aluminium(0) zu Aluminium(III)-Ionen bei -1,3 V statt. Das bedeutet, dass nur das Aluminium auf der Arbeitselektrode beim Potential unterhalb von -2,75 V abgeschieden wird. Für weitere Versuche werden die Potentiale von -1,6 V, -1,7 V und -1,8 V für die Abscheidung ausgewählt. Die Struktur und die Zusammensetzung der Abscheidung bei den ausgewählten Potentialen werden mittels REM und EDX-Spektroskopie charakterisiert.

#### 5.2.5.2.2. Mikroskopische Oberfläche und Zusammensetzung

Die horizontalen Abscheidungen werden bei 95 °C für 2 Stunden jeweils mit dem ausgewählten Potential von -1,6 V, -1,7 V bzw. -1,8 V durchgeführt. Nach der Abscheidung sieht die Oberfläche glatt und glänzend aus. Die Kupferplättchen sind mit der abgeschiedenen schwarzen Substanz vollständig bedeckt. Anschließend werden die Proben mit Dichlormethan, Aceton und Isopropanol in der Handschuhbox mehrmals gewaschen und in der Schleuse der Handschuhbox unter Vakuum getrocknet. Die Oberfläche und die Zusammensetzung der Probe werden mittels REM und EDX-Spektroskopie analysiert.

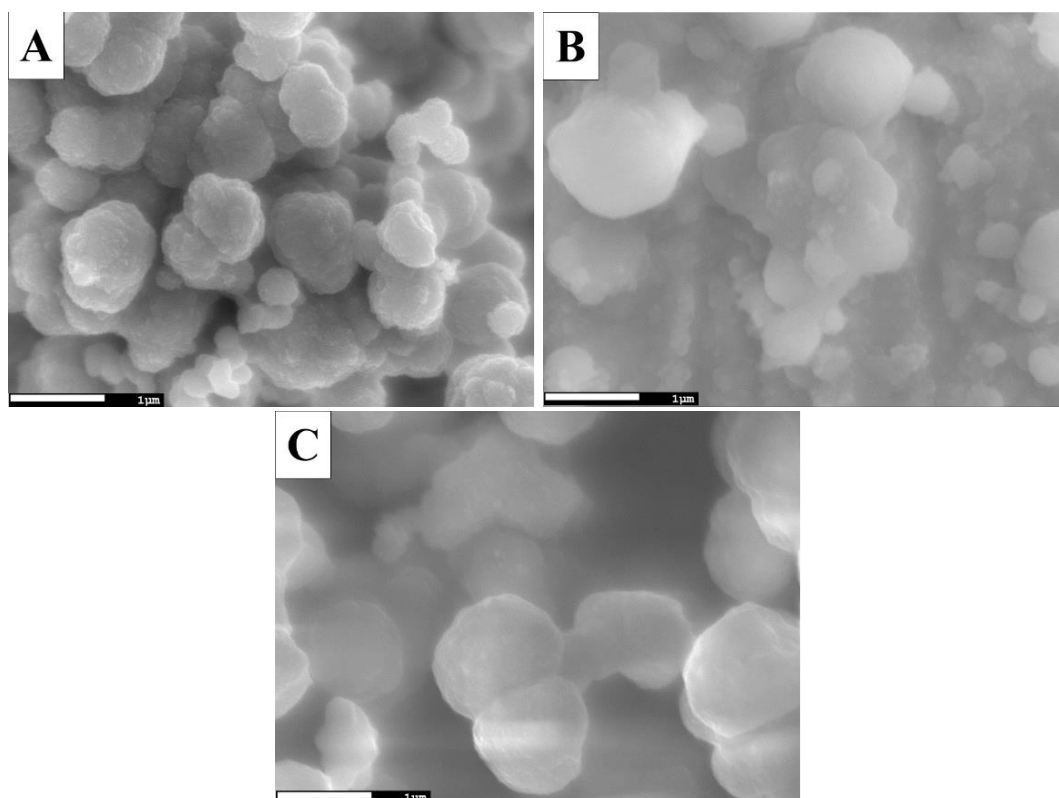


Abb. 5.33: REM-Aufnahmen der Abscheidung aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$ , 2,75 M  $\text{AlCl}_3$  und 0,2 M  $\text{SiCl}_4$  bei 95 °C für 1 Stunde auf dem Kupferplättchen bei A) -1,6 V, B) -1,7 V bzw. C) -1,8 V

Die REM-Aufnahmen zeigen die Struktur der abgeschiedenen Partikel. Bei den unterschiedlichen Potentialen (-1,6 V, -1,7 V bzw. -1,8 V) werden kugelförmige Partikel nach der Abscheidung erhalten.



Die Partikelgröße des abgeschiedenen Materials lässt sich aus der REM-Aufnahme kleiner als 1  $\mu\text{m}$  abschätzen.

Tab. 5.15: EDX-Analyse der Abscheideprodukte aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$ , 2,75 M  $\text{AlCl}_3$  und 0,2 M  $\text{SiCl}_4$

Potential	Fe [Atom%]	Si [Atom%]	Al [Atom%]	Cl [Atom%]	O [Atom%]
-1,6 V	49,2	8,3	4,4	3,5	24,5
-1,7 V	53,2	7,3	3,2	3,4	22,8
-1,8 V	52,1	9,2	3,4	2,1	30,3

Tab. 5.15 enthält die prozentuale Verteilung der Atome in der Abscheidung. Bei -1,6 V, -1,7 V bzw. -1,8 V können FeSiAl-Legierungen mit 50 Atom% Eisen, 7-9 Atom% Silizium, 3-4 Atom% Aluminium hergestellt werden. Die abgeschiedenen Partikel (Abb. 5.33A-C) sehen kugelförmig aus. Der Chlorgehalt ist ungefähr 2-3 Atom%. Diese hergestellten FeSiAl-Legierungen sind empfindlich gegen Sauerstoff. In den Proben liegen die Sauerstoffanteile bei ca. 20-30 Atom%.

### 5.2.5.2.3. Strukturaufklärung der FeSiAl-Legierung

Mit der XRD-Analyse kann untersucht werden, ob es sich bei der Probe um elementares Eisen, Silizium oder Aluminium handelt und welche Struktur die abgeschiedenen Partikel der FeSiAl-Legierung aufweisen. Die Abscheidung erfolgt aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$ , 2,75 M  $\text{AlCl}_3$  und 0,2 M  $\text{SiCl}_4$  bei 95 °C für 2 Stunden. Die Messung wird durch Cu-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ) mit 40 kV/40 mA und zwischen 10° und 100° bei einer Winkeländerung von 0,02° in 10 s durchgeführt.

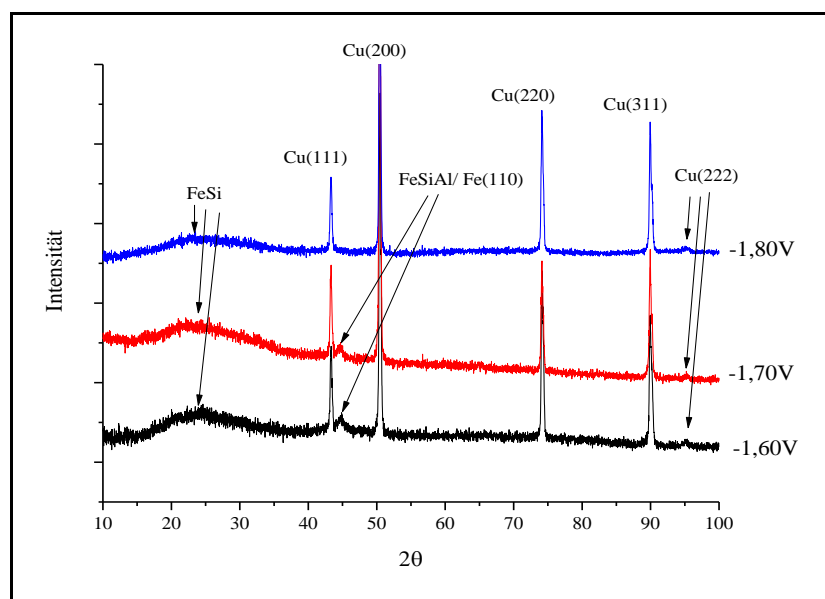


Abb. 5.34: XRD der FeSiAl-Abscheidung aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$ , 2,75 M  $\text{AlCl}_3$  und 0,2 M  $\text{SiCl}_4$  für 2 Stunden auf Kupfer bei -1,6 V (schwarze Linie), -1,7 V (rote Linie) bzw. -1,8 V (blaue Linie)

Abb. 5.34 zeigt das Diffraktogramm der Abscheidung der FeSiAl-Legierungen zwischen  $10^\circ$  und  $100^\circ$ . Nach der Abscheidung für 2 Stunden bei -1,6 V, -1,7 V bzw. -1,8 V werden vier starke Beugungspeaks von Cu(111), Cu(200), Cu(220) und Cu(311) und die schwachen Beugungspeaks von Cu(222) erkannt (ICOD: 00-002-1225). Außerdem gibt es noch einen breiten Beugungspeak bei  $24,2^\circ$  nach der Abscheidung bei -1,6 V, -1,7 V bzw. -1,8 V. Es wäre möglich, dass es sich um eine FeSi-Legierung handelt. Die Beugungspeaks bei  $44,58^\circ$  mit niedriger Intensität treten nur bei -1,6 V und -1,7 V, aber nicht bei -1,8 V auf, die sich für kubisches Eisen (Fe(110)) und FeSiAl-Partikel finden (Referenz Code: 00-045-1204). Mittels XRD wird nachgewiesen, dass die FeSiAl-Legierung aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$ , 2,75 M  $\text{AlCl}_3$  und 0,2 M  $\text{SiCl}_4$  hergestellt werden kann. Allerdings sind die Beugungspeaks bei  $44,58^\circ$  (FeSiAl-Legierung) schwach ausgeprägt. Im Gegensatz dazu sind die Beugungspeaks von Kupfer ziemlich stark. Diese Ergebnisse beruhen auf verschiedenen Ursachen. Im Versuch werden Kupferplättchen mit einer Dicke von 100  $\mu\text{m}$  verwendet. Vor und nach der Abscheidung können diese Kupferplättchen leicht verbogen werden, dann liegen die abgeschiedenen Partikel unregelmäßig auf dem Kupferplättchen vor und es wird auch das Kupfer gemessen. Die Dicke der Abscheidung spielt eine große Rolle bei der XRD-Messung. Nach der Abscheidung ist das Kupferplättchen von den abgeschiedenen Partikeln vollständig umhüllt, aber die Dicke der Abscheidung ist gering. Die Röntgenstrahlung dringt durch die Abscheidung hindurch und erreicht das Kupferplättchen. Auf diese Weise können die starken Beugungssignale von Kupfer und die schwachen Beugungssignale der FeSiAl-Legierung erklärt werden. Die magnetischen Kennwerte der Proben können aufgrund der geringen Dicke nicht gemessen werden. Für weitere Versuche wird ein Elektrolyt mit absolutem Toluol benutzt, sodass der Anteil von Toluol 25 Vol.% beträgt. Damit soll versucht werden, eine dicke Schicht der FeSiAl-Legierung zu erhalten.

### **5.2.5.3. Abscheidung aus $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ /Toluol mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ , 2,75 M $\text{AlCl}_3$ und 0,2 M $\text{SiCl}_4$**

#### **5.2.5.3.1. Zykelvoltammetrie**

Ziel ist, eine FeSiAl-Legierung aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$ , 2,75 M  $\text{AlCl}_3$  und 0,2 M  $\text{SiCl}_4$  unter Zusatz von Toluol (25 Vol.%) abzuscheiden. Der Elektrolyt ist heterogen bei Raumtemperatur (Flüssigkeit und Feststoff). Um einen einphasigen Elektrolyt zu erhalten, wird die Mischung für die Zykelvoltammetrie auf  $95^\circ\text{C}$  erhitzt. Im Versuch dienen ein Kupferplättchen als Arbeitselektrode, ein Platindraht als Referenzelektrode und ein Eisenplättchen als Gegenelektrode.

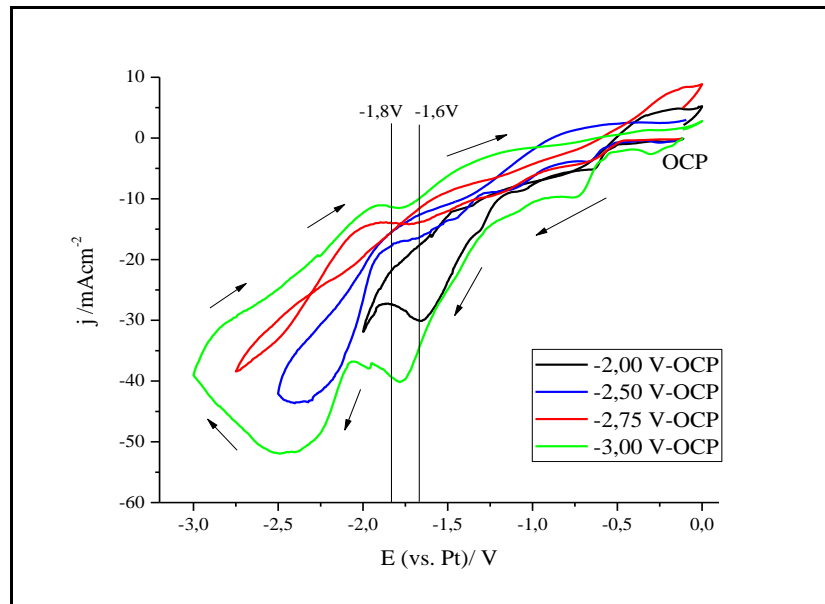


Abb. 5.35: CV von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$ , 2,75 M  $\text{AlCl}_3$  und 0,2 M  $\text{SiCl}_4$  unter Zusatz von Toluol (25 Vol.%) auf Kupfer bei 95 °C

Abb. 5.35 zeigt den Verlauf von Zyklovoltammogrammen aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$ , 2,75 M  $\text{AlCl}_3$ , 0,2 M  $\text{SiCl}_4$  und 25 Vol.% Toluol bei 95 °C auf Kupfer. Das Potential wird je Zyklus zwischen -2,0 V, -2,5 V, -2,75 V bzw. -3,0 V und -0,1 V (OCP) mit einer Scangeschwindigkeit von 10 mV/s eingestellt. Die Stromdichte nimmt mit negativem Potential zu. Die Zyklovoltammogramme zeigen keinen Oxidationspeak von Aluminium bei -1,3 V. Das bedeutet, dass das elementare Aluminium bei dem negativeren Potential abgeschieden werden kann. Es ist zu erwarten, dass eine dicke Schicht der Legierung bei der Abscheidung gewonnen werden kann. Für die Abscheidung werden die Potentiale von -1,6 V, -1,7 V bzw. -1,8 V ausgewählt. Die Struktur und Zusammensetzung der Abscheidung bei den ausgewählten Potentialen werden mittels REM und EDX-Spektroskopie charakterisiert.

#### 5.2.5.3.2. Mikroskopische Oberfläche und Zusammensetzung

Die horizontalen Abscheidungen werden bei 95 °C für 1 Stunde mit den ausgewählten Potentialen von -1,6 V, -1,7 V bzw. -1,8 V durchgeführt. Nach der Herstellung bildet sich eine glatte Oberfläche. Die Kupferplättchen werden von der schwarzen Substanz vollständig bedeckt. Die Proben werden mit Toluol in der Handschuhbox mehrmals gewaschen und in der Schleuse der Handschuhbox unter Vakuum 2 Tage lang getrocknet. Die Oberfläche und Zusammensetzung der Proben werden mittels REM und EDX-Spektroskopie analysiert. Abb. 5.36 zeigt die Struktur der Oberfläche der Abscheidung bei den unterschiedlichen Potentialen.

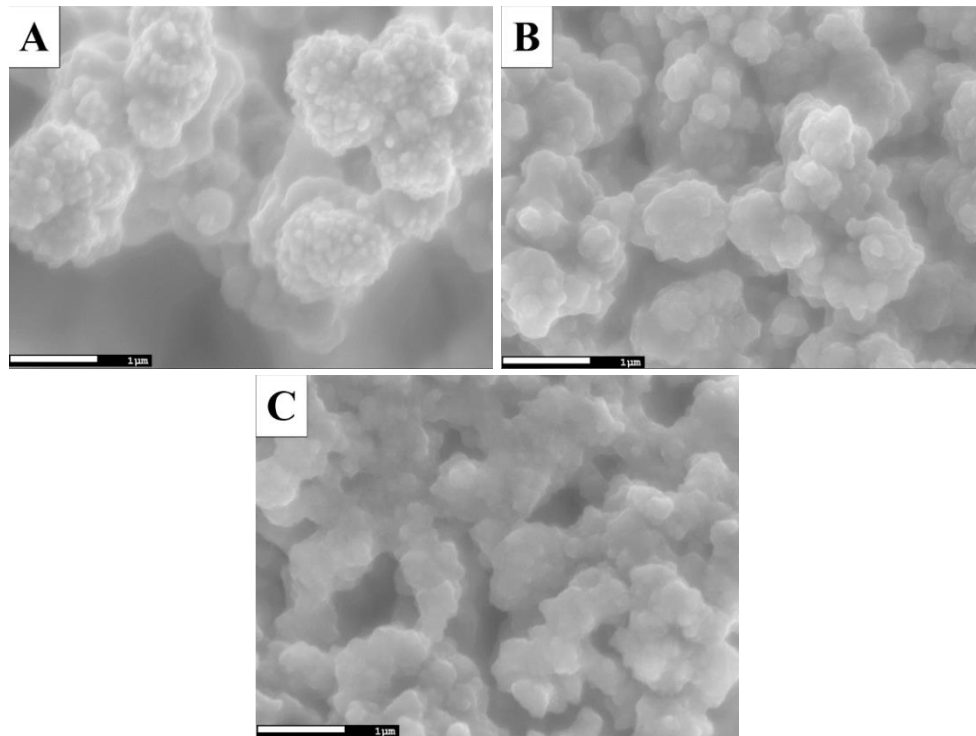


Abb. 5.36: REM-Aufnahmen der Abscheidung aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$ , 2,75 M  $\text{AlCl}_3$  und 0,2 M  $\text{SiCl}_4$  unter Zusatz von Toluol (25 Vol.%) bei 95 °C für 1 Stunde auf Kupfer bei A) -1,6 V, B) -1,7 V bzw. C) -1,8 V

Bei den unterschiedlichen Potentialen von -1,6 V, -1,7 V bzw. -1,8 V werden kugelförmige Partikel nach der Abscheidung erhalten. Die Partikelgröße des abgeschiedenen Materials lässt sich aus der REM-Aufnahme kleiner als 1 µm abschätzen. Die Zusammensetzung der Abscheideprodukte kann mittels EDX-Spektroskopie ermittelt werden.

Tab. 5.16: EDX-Analyse der Abscheideprodukte aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$ , 2,75 M  $\text{AlCl}_3$  und 0,2 M  $\text{SiCl}_4$  unter Zusatz von Toluol (25 Vol.%)

Potential	Fe [Atom%]	Si [Atom%]	Al [Atom%]	O [Atom%]	Cl [Atom%]	C [Atom%]
-1,6 V	28,6	1,8	5,8	22,5	8,9	21,4
-1,7 V	37,2	2,5	2,7	27,4	2,5	12,5
-1,8 V	42,7	6,9	2,2	22,8	9,1	5,8

Tab. 5.16 zeigt die Zusammensetzung der jeweiligen Proben in Atomprozent. Bei -1,6 V, -1,7 V bzw. -1,8 V kann eine FeSiAl-Legierung mit 30-40 Atom% Eisen, 2-7 Atom% Silizium und 3-5 Atom% Aluminium hergestellt werden. Die Strukturen der abgeschiedenen Partikel (Abb. 5.36A-C) ähneln sich und sehen kugelförmig aus. Diese hergestellten FeSiAl-Legierungen sind empfindlich gegen Sauerstoff und werden leicht oxidiert. Der Sauerstoffgehalt liegt gemäß der EDX-Analyse bei ca. 25 Atom%. Aus dem Vergleich der EDX-Ergebnisse mit dem Elektrolyt mit Toluol und Elektrolyt ohne Toluol (Tab. 5.15) ergibt sich, dass sich der Silizium- und Eisengehalt in der Legierung bei demselben Potential (-

1,6 V, -1,7 V bzw. -1,8 V) reduziert und dass Toluol einen geringfügigen Einfluss auf den Aluminiumgehalt in der Legierung hat. Aber in der Legierung findet sich noch Kohlenstoff, der nicht aus der ionischen Flüssigkeit, sondern aus Toluol stammt, weil die ionische Flüssigkeit bei dem Potential zwischen -1,6 V und -1,8 V nicht zersetzt wird. Toluol (Sdp. 111 °C) kann 2 Tage lang unter Vakuum nicht komplett entfernt werden und verbleibt noch in der Probe, was die EDX-Ergebnisse beeinflussen kann. Nach der Abscheidung wird die Probe noch längere Zeit unter Vakuum getrocknet. Es ist vorteilhaft, dass eine dicke Schicht der Legierung bei der Abscheidung erhalten wird. Durch Zugabe von Toluol wird die Viskosität des Elektrolyts reduziert, dann können die Salze ( $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$  bzw.  $\text{SiCl}_4$ ) leichter zur Kupferelektrode (Arbeitselektrode) wandern. Die Abscheidungsprodukte enthalten nach dem Waschen mit Toluol Chlor.

### 5.2.5.3.3. XRD-Analyse der FeSiAl-Legierung

Mit der XRD-Analyse kann untersucht werden, ob es sich bei der Probe um elementares Eisen, Silizium oder Aluminium handelt und welche Struktur die abgeschiedenen Partikel der FeSiAl-Legierung aufweisen. Die horizontale Abscheidung erfolgt aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  von 0,2 M  $\text{FeCl}_2$ , 2,75 M  $\text{AlCl}_3$  und 0,2 M  $\text{SiCl}_4$  unter Zusatz von Toluol (25 Vol.%) bei 95° für 2 Stunden. Die Trocknung erfolgt 4 Tage in der Schleuse der Handschuhbox unter Vakuum. Die Messung wird durch die Cu-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ) mit 40 kV/40 mA und zwischen 10° und 100° bei einer Winkeländerung von 0,02° in 10 s durchgeführt.

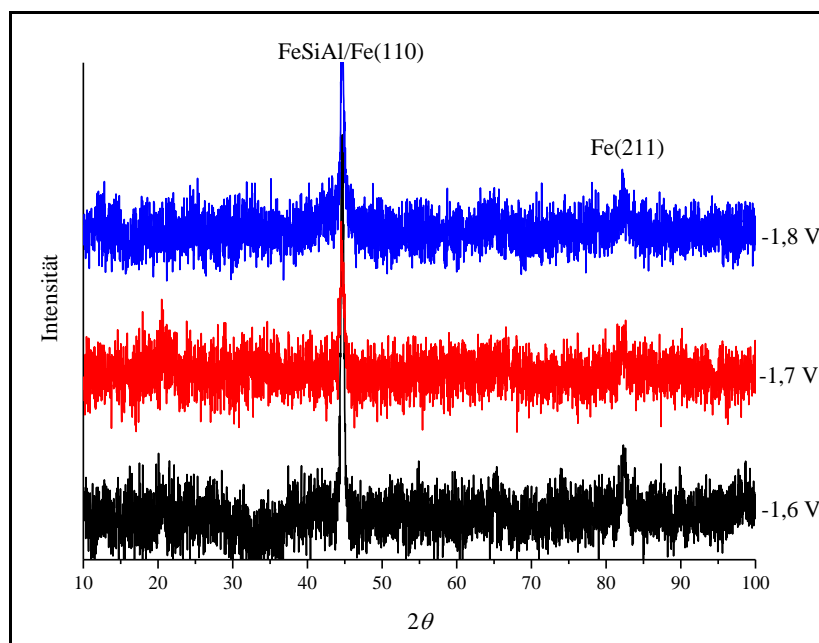


Abb. 5.37: XRD der FeSiAl-Abscheidung aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$ , 2,75 M  $\text{AlCl}_3$  und 0,2 M  $\text{SiCl}_4$  von Toluol (25 Vol.%) auf Kupfer bei 95 °C für 2 Stunden bei -1,6 V (schwarze Linie), -1,7 V (rote Linie) bzw. -1,8 V (blaue Linie)

Abb. 5.37 zeigt die Beugungen der Abscheidung der FeSiAl-Legierung zwischen  $10^\circ$  und  $100^\circ$ . Nach der zweistündigen Abscheidung bei -1,6 V, -1,7 V bzw. -1,8 V werden starke Beugungspikes bei  $44,58^\circ$  und schwache Beugungspikes mit niedriger Intensität bei  $82,03^\circ$  erhalten. Beugungspikes der Kupferelektrode werden nicht beobachtet. Das bedeutet, dass die Dicke der Abscheidung ausreichend ist und die abgeschiedenen Partikel gleichmäßig auf dem weichen Kupferplättchen sind. Mit Toluol lässt sich mehr Material auf dem Kupferplättchen abscheiden. Diese gemessenen Beugungspikes ( $44,58^\circ$ ,  $82,03^\circ$ ) entsprechen den Literaturwerten von Fe(110)/FeSiAl-Legierung (Referenz Code: 00-045-1204). Mit der Scherrer-Gleichung berechnet sich die kristalline Größe der Legierung durchschnittlich zu 20 nm.

#### 5.2.5.3.4. Magnetische Messung der FeSiAl-Abscheidung

Nach der horizontalen Abscheidung werden die magnetischen Eigenschaften der FeSiAl-Legierung charakterisiert. Die Abscheidung aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,2 M  $\text{FeCl}_2$ , 2,75 M  $\text{AlCl}_3$  und 0,2 M  $\text{SiCl}_4$  unter Zusatz von Toluol (25 Vol.%) erfolgt bei  $95^\circ$  und -1,6 V, -1,7 V bzw. -1,8 V für 2 Stunden. Die Trocknung erfolgt 4 Tage in der Schleuse der Handschuhbox unter Vakuum. Die Messung wird mit einer Frequenz von 10 Hz bis 100 Hz und jeweils einer Amplitude in Höhe von 1000 mV bis 6000 mV in 500 mV-Schritten an Luft bei Raumtemperatur durchgeführt. Vor der Messung wird die Querschnittsfläche der FeSiAl-Abscheidung berechnet.

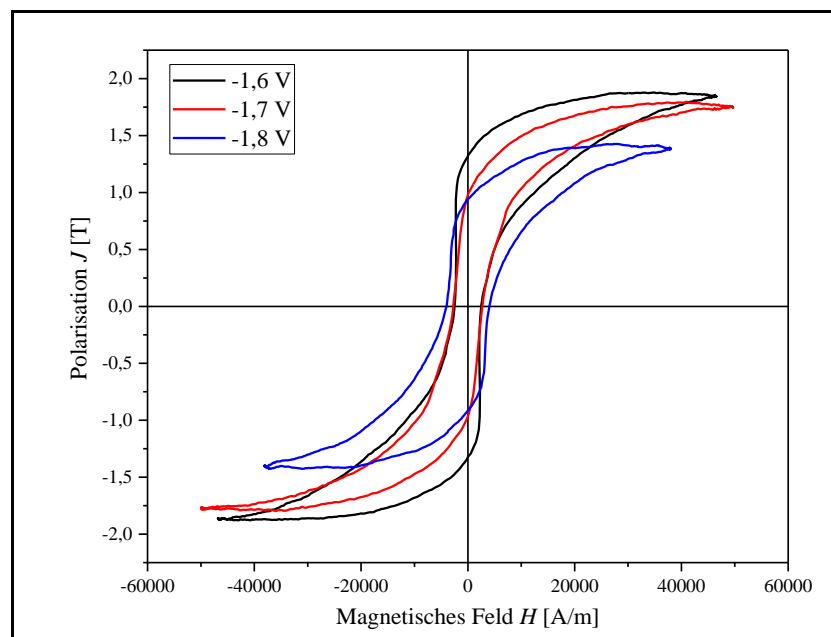


Abb. 5.38: Der Verlauf der Hysteresemessung der FeSiAl-Abscheidung mit einer Frequenz von 20 Hz und einer Amplitude von 3500 mV

Abb. 5.38 zeigt den Verlauf der Hysteresekurve der FeSiAl-Abscheidung mit einer Frequenz von 20 Hz und einer Amplitude von 3500 mV. Durch die Gleichungen (8-14) aus Kap. 4.5.2 ergibt sich die

Querschnittsfläche der abgeschiedenen Schicht der FeSiAl-Legierung zu ca. 0,022-0,030 mm<sup>2</sup> und die Dicke der Abscheidung zu 7-10 µm.

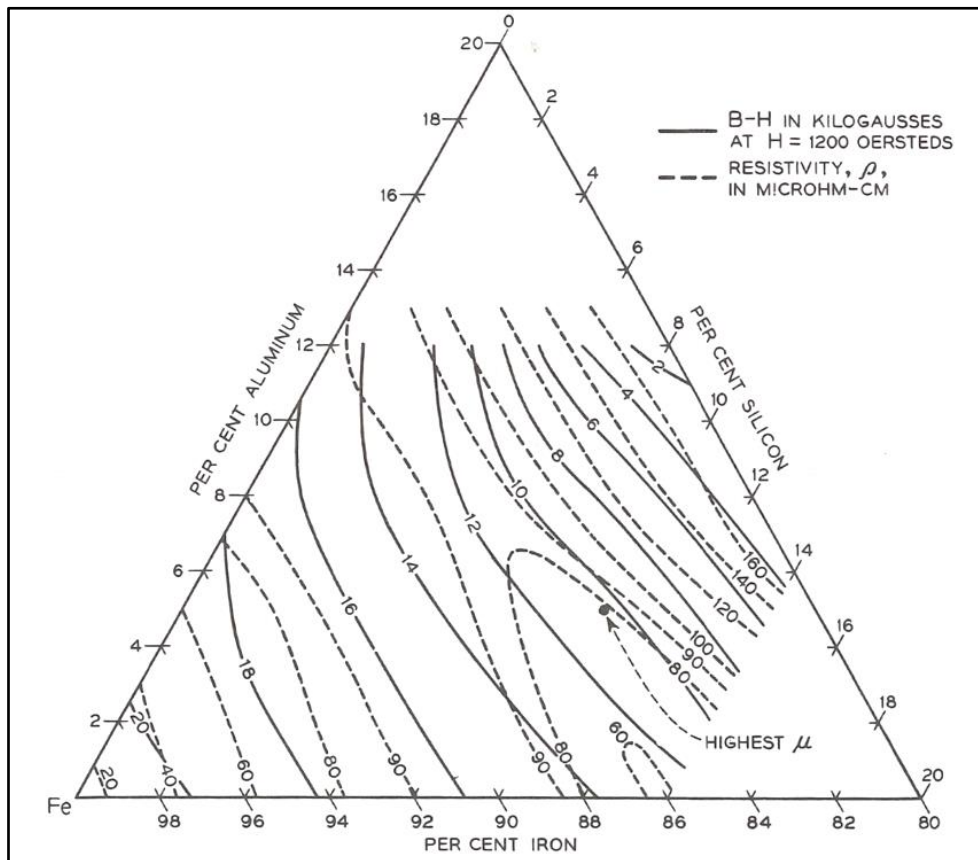


Abb. 5.39 Sättigungspolarisation ( $J(H)$  in 0,1 T bei  $H = 95,5$  kA/m) und spezifischer elektrischer Widerstand  $\rho$  im System von FeSiAl-Dreiphasendiagramm in Gew.% <sup>[118]</sup>

Abb. 5.39 zeigt die Sättigungspolarisation  $J$  (in 0,1 T) und den spezifischen elektrischen Widerstand  $\rho$  (in  $\mu\Omega\text{cm}$ ) für das Dreiphasendiagramm von Eisen, Aluminium und Silizium, das den Bereich von 80-100 Gew.% Eisen, den Bereich von 0-20 Gew.% Aluminium und den Bereich von 0-20 Gew.% Silizium für die Legierung darstellt. Mit Hilfe des Dreiphasendiagramms können die theoretischen Werte von Sättigungspolarisation und dem spezifischen elektrischen Widerstand für reines Eisen, die Legierungen aus Zweistoffen (FeAl, FeSi) und die Legierungen aus Dreistoffen (FeSiAl) erkannt werden.

Tab. 5.17: Magnetische Kennwerte der horizontalen FeSiAl-Abscheidung

	Fe	-1,6 V	-1,7 V	-1,8 V
Sättigungspolarisation $J_0$ [T]	2,10	1,88	1,79	1,51
Sättigungspolarisation $J_0$ [T] aus Literatur <sup>[75]</sup>	2,20	1,66	1,80	1,62
Koerzitivkraft $H_c$ [A/m]	672	2588	2764	4337
Remanenz $J_r$ [T]	0,44	1,35	0,96	0,99
Gesamter Induktionsverlust $P$ [J/m <sup>3</sup> ]	3679	53229	33187	44868

Tab. 5.17 zeigt die gemessenen Kennwerte der FeSiAl-Legierung bei der Magnetisierung. Abb. 5.38 zeigt die magnetischen Verläufe der horizontalen FeSiAl-Legierung. Der Hauptbestandteil der FeSiAl-Legierung ist Eisen. Die Hysteresekurve laufen in die Fe[110]-orientierte Richtung (vgl. Abb. 3.20). Das bedeutet, dass diese FeSiAl-Legierungen bei der Messung zwischen leicht und schwer zu magnetisieren sind. In dem theoretischen Fall sinkt die Sättigungspolarisation nach der Zugabe von Silizium und Aluminium. Dadurch soll der Energieverlust bei der Magnetisierung, Ummagnetisierung und Entmagnetisierung herabgesetzt werden. Beim Vergleich der gemessenen Werte mit den Literaturwerten (Abb. 5.39) ergibt sich eine Abweichung der Sättigungspolarisation und der Gehalte der Elemente (Fe, Si, Al). Bei der magnetischen Messung der FeSiAl-Legierungen ergeben sich starke gesamte Induktionsverluste, wenn die FeSiAl-Legierung ca. 2-5 Atom% (3-5 Gew.%) Silizium und 3-5 Atom% (3-4 Gew.%) Aluminium enthält. Diese Abweichungen kommen daher, dass ionische Flüssigkeit und Toluol in der Probe verbleiben. Dann entstehen viele Poren zwischen den abgeschiedenen Partikeln. Vor der Messung wird tatsächlich die Probendicke nur durch die Gleichungen (8-14) aus Kap. 4.5.2 berechnet, aber nicht direkt gemessen. Die Masse der Probe ist nicht präzise und hat einen Einfluss auf die Bestimmung der Probendicke. Bei der Messung werden die zu magnetisierenden Energien auch von den Lösungsmitteln absorbiert. Auf diese Weise kann die FeSiAl-Legierung nicht leicht magnetisiert werden und der dazu notwendige Energiebedarf (Integral der Hysteresekurve wird vom Programm „Hysterese“ berechnet) steigt stark. Trotz der verlängerten Trocknungszeit (4 Tage) kann sich noch Lösungsmittel in der Probe befinden. Daher wird die Probe nach der Abscheidung unter Argon bei 200-300° C geglüht, um Toluol und [Py<sub>1,4</sub>]TfO aus der FeSiAl-Legierung zu entfernen und einen geringeren Induktionsverlust bei der Ummagnetisierung zu erhalten. Infolge der Empfindlichkeit gegen Sauerstoff und Wasser wird die FeSiAl-Legierung teilweise oxidiert, dadurch ergibt sich eine Abweichung bei der magnetischen Messung gegenüber den Literaturwerten.



## 6. Zusammenfassung

Im Rahmen der Arbeit wurden die elektrochemische Abscheidungen von Eisen, Eisen-Aluminium-, Eisen-Silizium- und Eisen-Silizium-Aluminium-Legierungen in den ionischen Flüssigkeiten 1-Butyl-1-methylpyrrolidiniumchlorid und 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium triflat durchgeführt. Die Edukte und die Abscheideprodukte sind sehr wasser- und sauerstoffempfindlich. Zur elektrochemischen Synthese und Charakterisierung der genannten Materialien werden Zyklovoltammetrie (CV), Infrarot- und Raman-Spektroskopie, Rasterelektronenmikroskopie (REM), Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX), Röntgendiffraktometrie (XRD) und ein Hystereseschreiber-System eingesetzt.

Im Elektrolyt 1-Butyl-1-methylpyrrolidiniumchlorid und Aluminiumchlorid mit Eisen(II)-chlorid können Eisen und eine Eisen-Aluminium-Legierung (FeAl-Legierung) elektrochemisch bei 70 °C abgeschieden werden (Kap. 5.1.2.). Der Anteil jedes Elementes im Abscheideprodukt kann mit dem Abscheidungspotential gesteuert werden. Mit negativerem Potential nimmt der Aluminiumgehalt zu und der Eisengehalt ab. Im Elektrolyt aus Eisen (II)-chlorid, Tetrachlorsilan, 1-Butyl-1-methylpyrrolidiniumchlorid und Aluminiumchlorid kann keine FeSiAl-Legierung, sondern nur eine FeAl-Legierung hergestellt werden (Kap. 5.1.3.).

In der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium triflat können Abscheidungen von Eisen, der Eisen-Aluminium-Legierung (FeAl-Legierung), Eisen-Silizium-Legierung (FeSi-Legierung,) bzw. Eisen-Silizium-Aluminium-Legierung (FeSiAl-Legierung) bei 90-95 °C hergestellt werden. Anhand der Analyse mittels Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersiver Röntgenspektroskopie lässt sich feststellen, dass das Abscheidungspotential die Struktur und die Zusammensetzung der Abscheideprodukte beeinflusst. Die abgeschiedenen Eisen-Partikel sind bei -1,2 V pyramidenförmig und bei -1,7 V kugelförmig (Kap. 5.2.2.). Je negativer das Potential bei der FeAl-Abscheidung ist, umso höher ist der Aluminiumgehalt und umso geringer der Eisengehalt in der Legierung (Kap. 5.2.3.). Die FeSi-Legierung wurde aus 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium triflat mit 0,2 M Eisen(II)-chlorid und unterschiedlichen Konzentrationen von Tetrabromsilan (0,2 M, 0,1 M bzw. 0,05 M) abgeschieden (Kap. 5.2.4.). Um eine Legierung mit einem niedrigen Siliziumgehalt (unter 10 Atom%) abzuscheiden, wird der Elektrolyt mit 0,05 M Tetrabromsilan ausgewählt. Durch eine lange Abscheidezeit erhält man eine recht dicke Schicht (Eisen, FeAl-, und FeSi-Legierung) in 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium triflat. Außerdem wird eine FeSiAl-Legierung durch das elektrochemische Verfahren hergestellt (Kap. 5.2.5). Im Elektrolyt 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium triflat mit Eisen(II)-chlorid, Aluminiumchlorid und Tetrabromsilan bzw. Tetrachlorsilan werden Abscheidungen der FeSiAl-Legierung erhalten. Man erhält nur dünne Schichten der FeSiAl-Legierung, durch Zugabe von Toluol lässt sich mehr FeSiAl-Legierung abscheiden und der Silizium- bzw. Eisengehalt reduziert sich in der Legierung. Aufgrund des hohen Siedepunkts ist Toluol aus den Depositen schwer zu entfernen. Diese FeSiAl-Legierung hat eine hohe Koerzitivkraft und einen hohen Energieverlust bei der Magnetisierung.

Durch die Analyse des elektrochemisch abgeschiedenen Materials lässt sich die Partikelgröße im Eisen und in den Eisen-Aluminium-, Eisen-Silizium- bzw. Eisen-Silizium-Aluminium-Legierungen im Nano-

und Mikrometerbereich abschätzen. Mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Röntgendiffraktometrie (XRD) lassen sich keine Unterschiede der Oberfläche der Abscheideprodukte von Eisen, der FeAl-Legierung und FeSi-Legierung beobachten. Der Hauptbestandteil der Probe ist Eisen. Die Form der Hysteresekurve von Eisen, der FeAl-Legierung und FeSi-Legierung ist ähnlich wie die Hysteresekurve von Eisen. Aus den magnetischen Messungen der Abscheideprodukte von Eisen bzw. der FeAl-Legierung bei der vertikalen und horizontalen Abscheidung ergibt sich, dass die magnetischen Kennwerte annähernd gleich sind und die Hysteresekurven von Eisen und FeAl-Legierung zwischen der leichten und der schweren Magnetisierung liegen. Die magnetischen Kennwerte und die Hysteresekurven der FeSi-Legierung sind bei der vertikalen Abscheidung und horizontalen Abscheidung unterschiedlich. Die horizontal abgeschiedenen FeSi-Legierungen liegen zwischen der leichten und der schweren Magnetisierung bzw. die vertikal abgeschiedenen FeSi-Legierungen zeigen die schwere Magnetisierung. (Kap. 5.2.4.) Die besseren Magnetisierungen (Hysteresekurve und die magnetischen Kennwerte) werden bei der horizontalen Abscheidung der Eisen-Silizium-Legierung erzielt. Für die Herstellung der siliziumhaltigen Abscheideprodukte (FeSi-Legierung bzw. FeSiAl-Legierung) ist die horizontale Abscheidung günstiger. Bei der Magnetisierung ergibt sich bei den horizontalen abgeschiedenen Legierungen ein niedriger Induktionsverlust. Mit zunehmendem Aluminium- und Siliziumgehalt in der Legierung nehmen die Sättigungspolarisation des Materials ab und die Koerzitivkraft bzw. der Induktionsverlust zu. Durch die elektrochemische Abscheidung kann der Aluminium- bzw. Siliziumgehalt in der Legierung gesteuert werden, um die besten Materialeigenschaften zu erhalten, wodurch die Materialien in elektromagnetischen Geräten (Transformator, Wandler usw.) eingesetzt werden könnten.

**7. Literatur**

- [1] J. M. Silveyra, E. Ferrara, D. L. Huber, T. C. Monson, *Science*, **2018**, 362, 418-428.
- [2] S. Zein El Abedin, F. Endres, *Chem. Phys. Chem.*, **2006**, 7, 58-61.
- [3] P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci.*, **1914**, 405-422.
- [4] F. H. Hurley, T. P. Wler Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **1951**, 98, 207-212.
- [5] H. L. Chum, V. R. Koch, L. L. Miller, R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 11, 3264-3265.
- [6] J. Robinson, R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 323-327.
- [7] C. Nanjundiah, K. Shimizu, R. A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.*, **1982**, 129, 2474-2480.
- [8] T. B. Scheffler, C. L. Hussey, K. R. Seddon, C. M. Kear, P.D. Armitage, *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 2099-2011.
- [9] M. Lipsztajn, R. A. Osteryoung, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 716-719.
- [10] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 965-967.
- [11] P. A. Z. Suarez, V. M. Selbach, J. E. L. Dullius, S. Einloft, C. M. S. Piatnicki, D. S. Azambuja, R. F. de Souza, J. Dupont, *Electrochimica Acta.*, **1997**, 42, 2533-2535.
- [12] J. Fuller, R. T. Carlin, R. A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, 144, 3881-3885.
- [13] T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2071-2083.
- [14] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A. B. McEwen, *Thermochimica Acta*, **2000**, 357-358, 97-102.
- [15] R. P. Swatloski, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *Green Chemistry*, **2003**, 5, 361-363.
- [16] M. Kosmulski, J. Gustafsson, J. Rosenholm, *Thermochimica Acta*, **2004**, 412, 47-53.
- [17] P. Bonhôte, A. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 1168.
- [18] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, R. D. Rogers, *Green Chemistry*, **2001**, 3, 156-164.
- [19] M. Deetlefs, K. R. Seddon, *Green Chemistry*, **2003**, 5, 181-186.
- [20] P. Ballone, C. Pinilla, J. Kohanoff, M. G. Del pópolo, *J. Phys. Chem. B.*, **2007**, 111, 4938.
- [21] F. Endres, A. Abbott, D. MacFarlane, *Electrodeposition from ionic liquids*, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2017**, 19-85
- [22] P. Bonhôte, A. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 1168-1178.
- [23] S. Carda-Broch, A. Berthod, D. W. Armstrong, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2003**, 375, 191-199.
- [24] F. Endres, S. Zein El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, 8, 2101-2116.
- [25] A. B. McEwen, H. L. Ngo, K. LeCompte, J. L. Goldman, *Journal of the Electrochemical Society*, **1999**, 146, 1687.

- [26] O. B. Babushkina, S. Ekres, G. Nauer, *Transactions of the IMF*, **2012**, 90, 298-304.
- [27] W. A. Henderson, S. Passerini, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 2881-2885.
- [28] H. Tokuda, S. Tsuzuki, A. B. H. Susan, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B.*, **2006**, 110, 19593-19600.
- [29] B. Bittner, R. J. Wrobel, E. Milchert, *J. Chem. Thermodyn.*, **2012**, 55, 159-165.
- [30] D. R. MacFarlane, S. A. Forsyth, J. Golding, G. B. Deacon, *Green Chemistry*, **2002**, 4, 444-448.
- [31] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 3772-3789.
- [32] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, 86-87.
- [33] R. R. Hawker, R. S. Haines, J. B. Harper, *ChemInform*, **2016**, 47, 141-213.
- [34] J. Jacquemin, P. Husson, A. A. H. Padua, V. Majer, *Green Chem.*, **2006**, 8, 172-180.
- [35] C. Kolbeck, J. Lehmann, K. R. J. Lovelock, T. Cremer, N. Paape, P. Wasserscheid, A. P. Fröba, F. Maier, H.-P. Steinrück, *J. Phys. Chem. B.*, **2010**, 114, 17025-17036.
- [36] C. P. Fredlake, J. M. Crosthwaite, D. G. Hert, S. N. V. K. Aki, J. F. Brennecke, *J. Chem. Eng. Data*, **2004**, 49, 954-964.
- [37] A. Aghosseini, A. M. Scurto, *International Journal of Thermophysics*, **2008**, 29, 1222-1243.
- [38] I-H. Peng, C-H. Tu, *J. Chem. Eng. Data*, **2002**, 47, 1457-1461.
- [39] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, 59-63.
- [40] O. Zech, A. Stoppa, R. Buchner, W. Kunz, *J. Chem. Eng. Data*, **2010**, 55, 1774-1778.
- [41] J. Leys, M. Wübbenhorst, C. P. Menon, R. Rajesh, J. Thoen, C. Glorieux, *J. Chem. Phys.*, **2008**, 128, 064509.
- [42] J. Vila, P. Gines, J. M. Pico, C. Franjo, E. Jimenez, L. M. Varela, O. Cabeza, *Fluid Phase Equilibria*, **2006**, 242, 141-146.
- [43] M. C. Buzzeo, R. G. Evans, R. G. Compton, *ChemPhysChem*, **2004**, 5, 1106-1120.
- [44] J. Sun, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *J. Phys. Chem. B.*, **1998**, 102, 8858-8864.
- [45] T. Cui, *Untersuchung von Solvationsschichten ionischer Flüssigkeiten und ihrer Mischungen mit Metall- und Halbleiterverbindungen sowie Wasser mittels Rasterkraftmikroskopie und IR/Raman Spektroskopie*, **Dissertation**, TU Clausthal, **2018**.
- [46] A. Latala, M. Nedzi, P. Stepnowski, *Green Chem.*, **2010**, 12, 60-64.
- [47] D. Zhao, Y. Liao, Z. Zhang, *Clean-Soil Air Water*, **2007**, 35, 42-48.
- [48] P. Stepnowski, A. C. Skladanowski, A. Ludwiczak, E. Laczynska, *Human & Experimental Toxicology*, **2004**, 23, 513-517.
- [49] P. Wasserscheid, *Chemie in unserer Zeit*, **2003**, 37, 52-63.
- [50] N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 123-150.

- [51] F. Endres, *ChemPhysChem.*, **2002**, 3, 144-154.
- [52] S. Zein El Abedin, F. Endres, *ChemPhysChem.*, **2006**, 7, 58-61.
- [53] F. van Rantwijk, R. A. Sheldon, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 2757-2785.
- [54] S. Sowmaih, I. Cheng, Y-H. Chu, *Current organic synthesis*, **2012**, 9, 74-95.
- [55] K. Ghandi, *Green and sustainable Chemistry*, **2014**, 4, 44-53.
- [56] C. Steinbach, H. Krug, T. Kuhlbusch, K. Nau, A. Förster, Hrsg: *Konsortium des Projekts NanoCare*, Frankfurt, **2009**.
- [57] S. J. Klaine, P. J. J. Alvarez, G. E. Batley, T. F. Fernandes, R. D. Handy, D. Y. Lyon, S. Mahendra, M. J. McLaughlin, J. R. Lead, *Environmental Toxicology and Chemistry*, **2008**, 27, 1825–1851.
- [58] C. Buzea, I. I. Pacheco, K. Robbie, *Biointerphases*, 2007, **2**, 17-71.
- [59] M. Bloemen, *Immunomagnetic separation of bacteria by iron oxide nanoparticles*, **Dissertation** KU Leuven, **2015**.
- [60] D. Vollath, *Nanomaterials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, 233-238.
- [61] R. Pippan, A. Hohenwarter, S. Scheriau, A. Bachmaier, *Phys. Unserer Zeit*, **2010**, 41, 23-29.
- [62] E. Roduner, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, 35, 583-592.
- [63] N. A. Dhas, C. P. Raj, A. Gedanken, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 1446-1452.
- [64] S. A. Patil, C-H. Ryu, H-S. Kim, *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, **2018**, 5, 239-245.
- [65] H. Gleiter, *Progress in Materials Science*, **1989**, 33, 223-315.
- [66] R. W. Siegel, G. E. Fougere, *NanoStructured Materials*, **1995**, 6, 205-216.
- [67] A. Tamilvanan, K. Balamurugan, K. Ponappa, B. M. Kumar, *International Journal of Nanoscience*, **2014**, 13, 1430001.
- [68] A. Henglein, *Chem. Rev.*, **1989**, 89, 1861-1873.
- [69] B. Ilschner, R. Singer, *Werkstoffwissenschaften und Fertigungstechnik*, 5. Auflage, Springer-Verlag, Heidelberg, **2010**, 310.
- [70] L. Michlowsky, J. Schneider, *Magnetetechnik-Grundlagen, Werkstoffe, Anwendungen*, 3. Auflage, Vulkan-Verlag, Essen, **2006**, 131.
- [71] D. Vollath, *Nanomaterials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, 137
- [72] F. Fiorillo, G. Bertotti, C. Appino, M. Pasquale, *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering-soft magnetic Materials*, **2016**, 1-41.
- [73] L. Bergmann, C. Schaefer, W. Raith, *Lehrbuch der Experimentalphysik-Elektromagnetismus*, 8. Auflage, de Gruyter-Verlag, Berlin, **1999**, 814.
- [74] P. Giridhar, B. Weidenfeller, S. Zein El Abedin, F. Endres, *ChemPhysChem.*, **2014**, 15, 3515-3522.

- [75] M. Pott-Langemeyer, *Magnetische Eigenschaften rasch erstarrter FeSi-, FeAl- und FeSiAl-Legierungen*, **Dissertation**, TU-Clausthal **1991**.
- [76] P. Giridhar, B. Weidenfeller, S. Zein El Abedin, F. Endres, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*, 9317-9326.
- [77] S. Yoshida, M. Sato, E. Sugawara, Y. Shimada, *J. Appl. Phys.*, **1999**, *85*, 4636-4638.
- [78] G. Ghosh, *Al-Fe-Si Ternary Phase Diagram Evaluation*, Materials Science International Services GmbH, Stuttgart, **1992**, 359-369.
- [79] P. Liu, Y. P. Du, Q. Q. Yang, G. R. Li, Y.X. Tong, *Electrochimica Acta*, **2006**, *52*, 710-714.
- [80] H. Konishi, T. Nohira, Y. Ito, *Electrochimica Acta*, **2002**, *47*, 3533-3539.
- [81] H. J. Bargel, G. Schulz, *Werkstoffkunde*, 6. Auflage, Springer-Verlag, Heidelberg, **1999**, 273.
- [82] N. M. Rocher, E. I. Izgorodina, T. R  ther, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, T. Rodopoulos, M. D. Horne, A. M. Bond, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 3435-3447.
- [83] P. K. Lai, M. Skylas-Kazycos, *Electrochim. Acta*, **1987**, *32*, 1443-1449.
- [84] P. Giridhar, S. Zein El Abedin, F. Endres, *Electrochim. Acta*, **2012**, *70*, 210-214.
- [85] T. Rodopoulos, L. Smith, M. D. Horne, T. R  ther, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 3815-3826.
- [86] P. Giridhar, S. Zein El Abedin, F. Endres, *J. Solid State Electrochem.*, **2012**, *16*, 3487-3497.
- [87] C. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, vierte Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, 275-294.
- [88] F. Endres, *Vorlesung-Grundlagen der Elektrochemie*, TU-Clausthal, **2017**, Kap. 10.
- [89] D. Kabtamu, G-Y. Lin, Y-C. Chang, H-Y. Chen, H-C. Huang, N-Y. Hsu, Y-S. Chou, H-J. Wie, C H. Wang, *RSC Adv.*, **2018**, *8*, 8537-8543.
- [90] H. Günzler, H. Gremlich, *IR-Spektroskopie*, 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [91] J. B  cker, *Spektroskopie*, 1. Auflage, Vogel-Verlag, Würzburg, **1997**, 131-184.
- [92] J. B  cker, *Spektroskopie*, 1. Auflage, Vogel-Verlag, Würzburg, **1997**, 195-204
- [93] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, 531-550
- [94] J. B  cker, *Spektroskopie*, 1. Auflage, Vogel-Verlag, Würzburg, **1997**, 458.
- [95] J. Bauch, R. Rosenkranz, *Physikalische Werkstoffdiagnostik*, Springer-Verlag, Berlin, **2017**, 60.
- [96] L. Spiess, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genze, *Moderne Röntgenbeugung*, 2. Auflage, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2009**, 23-24.
- [97] A. Lahiri, *Vorlesung-Techniques of materials characterization*, TU-Clausthal, **2019**.
- [98] J. Heintze, *Lehrbuch zur Experimentalphysik*, Elektrizität und Magnetismus, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, **2016**, 175-192.
- [99] W. Demtröder, *Experimentalphysik 2*, Elektrizität und Optik, 5. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, **2006**, 109-119.
- [100] B. Weidenfeller, *Skript-Magnetische Materialien*, Institut für Elektrochemie, TU-Clausthal, **2016**.

- [101] B. D. Cullity, C. D. Graham, *Introduction to magnetic materials*, 2. Edition, Wiley-IEEE Press, USA, **2009**, 314-325.
- [102] C. P. Renzel, *Streuungsberechnungen zur Mikro-Hall-Magnetometrie*, **Bachelorarbeit**, Goethe Universität Frankfurt am Main, **2015**.
- [103] E. Hornbogen, H. Warlimont, B. Skrotzki, *Metalle-Struktur und Eigenschaften der Metalle und Legierungen*, 7 Auflage, Springer-Verlag, Berlin, **2019**, 327-356.
- [104] O. B. Babushkina, S. Ekres, *Electrochimica Acta*, **2010**, 56, 867-877.
- [105] C. Aubauer, K. Davidge, T. M. Klapötke, P. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, 626, 1783- 1786.
- [106] D. E. H. Jones, J. L. Wood, *Spectrochimica Acta*, **1967**, 23A, 2695-2697.
- [107] R. W. Berg, *Zeitschrift für Naturforschung A-A Journal of Physical Sciences*, **2007**, 62, 157-168.
- [108] H. E. Doorenbos, J. C. Evans, R. O. Kagel, *The Journal of Physical Chemistry*, **1970**, 74, 3385.
- [109] P. L. Gurian, L. K. Cheatham, J. W. Ziller, A. R. Barron, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, 1449-1456.
- [110] M. Shirodker, V. Borker, C. Nather, W. Bensch, K.S. Rane, *Indian Journal of Chemistry*, **2010**, 49, 1607-1611.
- [111] J. T. Klopogge, R. L. Frost, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **1999**, 55, 163-169.
- [112] W. W. Rudolph, R. Mason, C. C. Pye, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, 2, 5030-5040.
- [113] D. R. Askeland, *Materialwissenschaften: Grundlagen, Übungen, Lösung*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1996**, 629
- [114] S. Gangopadhyay, G. C. Hadjipanayis, B. Dale, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, V. Papaefthymiou, A. Kostikas, *Phys. Rev. B*, **1992**, 45, 9778.
- [115] H. Okamoto, P. A. Beck, *Monatshefte für Chemie*, **1972**, 103, 907-921.
- [116] F. Ostermann, *Anwendungstechnologie Aluminium*, 3. Auflage. Springer-Vieweg, Berlin, **2014**, 212-214.
- [117] B. Zhang, *Modellierung und hocheffiziente Berechnung der lastabhängigen Eisenverluste in permanentmagneterregter Synchronmaschinen*, **Dissertation**, Karlsruher Institut für Technologie, **2018**.
- [118] R. M. Bozorth, *Ferromagnetism*, Wiley-IEEE Press, New York, **1993**, 96.

## 8. Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen

### 8.1. Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1: Die elektrische Leitfähigkeit von verschiedenen ionischen Flüssigkeiten .....	6
Abb. 2.2: Vergleich des elektrochemischen Fensters (grün markiert) der wässrigen Lösung und ionischen Flüssigkeiten .....	6
Abb. 2.3: Die Anwendungen ionischer Flüssigkeiten .....	7
Abb. 2.4: Die Größe von verschiedenen Substanzen .....	8
Abb. 2.5: Hysteresekurve des weich- und hartmagnetischen Materials .....	10
Abb. 2.6: Schematische Darstellung der weich- und hartmagnetischen Werkstoffe .....	11
Abb. 2.7: Die schematische Darstellung des weichmagnetischen Materials im schwachen Magnetfeld .....	12
Abb. 3.1: Reaktionsabfolge bei der Aluminium-Abscheidung .....	14
Abb. 3.2: Darstellung des Tetrachloroaluminat-Komplexes .....	14
Abb. 3.3: 2D- und 3D-Struktur des $\text{AlCl}_2[\text{TFSI}]_2$ -Komplexes .....	15
Abb. 3.4: Die vermutliche Strukturformel der $\text{AlCl}_2[\text{TfO}]_2$ - und $\text{AlCl}_3[\text{TfO}]$ -Komplexe .....	15
Abb. 3.5: Zeitlicher Spannungsverlauf .....	16
Abb. 3.6: Zyklovoltammogramm, idealisiert .....	16
Abb. 3.7: Das vereinfachte Modell der Schaltung des Potentiostaten .....	16
Abb. 3.8: Zyklovoltammogramm der Reaktion von Fe(II) zu Fe(III) bzw. umgekehrt (ausführliche Erklärung erfolgt im Text) .....	17
Abb. 3.9: Steigung des Energieniveaus durch Absorption der Energie .....	19
Abb. 3.10: Schwingungsmöglichkeiten .....	19
Abb. 3.11: Die schematische Darstellung von Stokes- und Anti-Stokes-Linien .....	20
Abb. 3.12: Der prinzipielle Aufbau des Rasterelektronenmikroskops .....	21
Abb. 3.13: Elektronenstrahl im Atomkern .....	22
Abb. 3.14: Funktionsweise A) der Röntgen-Quelle und B) der Röntgendiffraktometrie .....	23
Abb. 3.15: Aufbau des digitalen Hystereseschreiber-Systems .....	25
Abb. 3.16: Form des Stromsignals A) Sinus- und Cosinuswelle, B) rechteckige Welle, C) Dreieckswelle .....	25



Abb. 3.17: Hysteresekurve und die Veränderung der Domänenwände bei der Magnetisierung.....	26
Abb. 3.18 Skizze zum Stoner-Wohlfarth-Modell.....	28
Abb. 3.19 Die Hysteresekurve mit den verschiedenen Winkeln (a).....	28
Abb. 3.20 Richtungsabhängigkeit der Hysteresekurve und Kristallstruktur von Eisen.....	29
Abb. 4.1: Skizze der elektrochemischen Zelle .....	31
Abb. 4.2: Reaktion zur Bildung des Metall-Chlorid-Komplexes als Anion.....	32
Abb. 4.3: Die Mischung (bei RT und 70 °C) .....	32
Abb. 4.4: Der Elektrolyt (bei RT und 70 °C) .....	32
Abb. 4.5: Der Elektrolyt (bei RT und 70 °C) .....	33
Abb. 4.6: Der Elektrolyt A) 0,1 M $\text{SiCl}_4$ bei RT und 70 °C, B) 0,25 M $\text{SiCl}_4$ bei RT und 70 °C .....	33
Abb. 4.7: Der Elektrolyt A) bei RT und B) bei 90-95 °C.....	34
Abb. 4.8: Herstellungsprozess des Elektrolyten mit A) 0,2 M $\text{FeCl}_2$ bei 95 °C, B) 0,2 M $\text{FeCl}_2$ und 1,68 M $\text{AlCl}_3$ bei 95 °C, C) 0,2 M $\text{FeCl}_2$ und 2,75 M $\text{AlCl}_3$ bei 95 °C bzw. D) 0,2 M $\text{FeCl}_2$ und 2,75 M $\text{AlCl}_3$ bei RT .....	34
Abb. 4.9: Der Elektrolyte mit A) 0,2 M $\text{FeCl}_2$ und 0,2 M $\text{SiBr}_4$ bei RT bzw. 95°C, B) 0,2 M $\text{FeCl}_2$ und 0,1 M $\text{SiBr}_4$ bei RT bzw. 95 °C, C) 0,2 M $\text{FeCl}_2$ und 0,05 M $\text{SiBr}_4$ bei RT, D) 0,2 M $\text{FeCl}_2$ und 0,05 M $\text{SiBr}_4$ bei 95 °C .....	35
Abb. 4.10: Der Elektrolyt (bei RT oder 95 °C) .....	35
Abb. 4.11: Der Elektrolyt (bei RT oder 95 °C) .....	35
Abb. 4.12: Der Elektrolyt von 0,2 M $\text{FeCl}_2$ , 2,75 M $\text{AlCl}_3$ und 0,05 M $\text{SiBr}_4$ in $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ -Lösung A) bei RT und B) bei 95°C.....	36
Abb. 4.13: Fotos der Bauteile für die Hysteresemessung (vgl. Abb. 3.15): A) Spulensystem, B) Frequenzgenerator ( <i>engl. wave-form-generator</i> , WFG), Analog-Digital-Wandler ( <i>engl. analog-digital-converter</i> , ADC) mit CPU und RAM, C) Leistungsverstärker mit Shunt, D) Abscheideprodukt und Kupfer.....	36
Abb. 4.14: Einstellung der Variante vor der magnetischen Messung .....	38
Abb. 4.15: Hysteresekurve .....	39
Abb. 4.16: Das Signal bei der Messung .....	39
Abb. 4.17: Die magnetischen Kennwerte nach der Messung.....	40

Abb. 5.1: Infrarot- und Raman-Spektren von 40:60 mol% $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ , A) IR-Spektrum im Wellenzahlbereich von $750\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ , B) IR-Spektrum im Wellenzahlbereich von $2500\text{-}3750\text{ cm}^{-1}$ , C) Raman-Spektrum im Wellenzahlbereich von $200\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ , D) Raman-Spektrum im Wellenzahlbereich von $2000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ .....	41
Abb. 5.2: CV von $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ mit $0,1\text{ M FeCl}_2$ bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ auf dem Kupferplättchen.....	42
Abb. 5.3: REM-Aufnahmen des abgeschiedenen Materials aus $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ -Lösung mit $0,1\text{ M FeCl}_2$ bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ während einer Stunde auf dem Kupferplättchen bei A) $-0,7\text{ V}$ , B) $-1,1\text{ V}$ , C) $-1,2\text{ V}$ bzw. D) $-1,3\text{ V}$ .....	43
Abb. 5.4: XRD von Fe- bzw. FeAl-Legierung mit 3 Atom% Aluminium.....	45
Abb. 5.5: CV von $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ mit $0,1\text{ M FeCl}_2$ und $0,1\text{ M SiCl}_4$ bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ auf dem Kupferplättchen .....	46
Abb. 5.6: REM-Aufnahmen des abgeschiedenen Materials aus $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ mit $0,1\text{ M FeCl}_2$ und $0,1\text{ M SiCl}_4$ bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ während 1 Stunde auf dem Kupferplättchen bei A) $-1,0\text{ V}$ , B) $-1,1\text{ V}$ , C) $-1,2\text{ V}$ , D) $-1,3\text{ V}$ E) $-1,5\text{ V}$ bzw. F) $-1,6\text{ V}$ .....	47
Abb. 5.7: CV von $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ mit $0,1\text{ M FeCl}_2$ und $0,25\text{ M SiCl}_4$ bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ auf dem Kupferplättchen .....	49
Abb. 5.8: REM-Aufnahmen der Abscheidung aus $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ mit $0,1\text{ M FeCl}_2$ und $0,25\text{ M SiCl}_4$ bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ für 1 Stunde auf dem Kupferplättchen bei A) $-1,5\text{ V}$ , bzw. B) $-1,6\text{ V}$ .....	50
Abb. 5.9: CV von $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ mit $0,1\text{ M SiCl}_4$ bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ auf dem Kupferplättchen .....	51
Abb. 5.10: REM-Aufnahmen der Abscheidung $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ mit $0,1\text{ M SiCl}_4$ bei $70^\circ\text{C}$ für 1 Stunde auf dem Kupferplättchen bei A) $-1,5\text{ V}$ bzw. B) $-1,8\text{ V}$ .....	52
Abb. 5.11: CV von $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ bei $95\text{ }^\circ\text{C}$ auf Kupfer .....	53
Abb. 5.12: Infrarot- und Raman-Spektren von $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ mit $\text{FeCl}_2$ und $\text{AlCl}_3$ A) IR-Spektrum im Wellenzahlbereich von $600\text{-}3250\text{ cm}^{-1}$ , B) IR-Spektrum im Wellenzahlbereich von $700\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ , C) Raman-Spektrum im Wellenzahlbereich von $500\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ , D) Raman-Spektrum im Wellenzahlbereich von $720\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ .....	54
Abb. 5.13: CV von Elektrolyt $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ mit $0,2\text{ M FeCl}_2$ bei $95\text{ }^\circ\text{C}$ auf Kupfer als Arbeitselektrode	55
Abb. 5.14: REM-Aufnahmen der Abscheidung $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ mit $0,2\text{ M FeCl}_2$ bei $95\text{ }^\circ\text{C}$ für 1 Stunde auf Kupfer bei A) $-1,2\text{ V}$ bzw. B) $-1,7\text{ V}$ .....	56
Abb. 5.15: XRD von Kupfer und Abscheideprodukt von Eisen aus Elektrolyt $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ mit $0,2\text{ M FeCl}_2$ bei $-1,7\text{ V}$ und $95\text{ }^\circ\text{C}$ .....	57
Abb. 5.16: Der Verlauf der Hysteresemessung von Fe-Abscheidung mit einer Frequenz von $10\text{ Hz}$ und einer Amplitude von $4000\text{ mV}$ .....	58

Abb. 5.17: CV von $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ und 2,75 M $\text{AlCl}_3$ bei 95 °C auf einem Kupferplättchen .....	59
Abb. 5.18: REM-Aufnahmen der Abscheidung aus $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ und 2,75 M $\text{AlCl}_3$ bei 95 °C für 1 Stunde auf der Kupferelektrode bei A) -0,9 V, B) -1,2 V, C) -1,4 V, D) -1,6 V bzw. E) -1,8 V .....	60
Abb. 5.19: XRD von den Abscheideprodukten (bei -0,9 V, rote Linie) bzw. (bei -1,4 V, blaue Linie) aus Elektrolyt $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ und 2,75 M $\text{AlCl}_3$ bei 95 °C .....	61
Abb. 5.20: Der Verlauf der Hysteresemessung der Abscheideprodukte (ohne Al, schwarze Kurve) mit (2 Atom% Al, rote Kurve und 5 Atom% Al, blaue Kurve) mit einer Frequenz von 10 Hz und einer Amplitude von 4000 mV .....	62
Abb. 5.21: CV von $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ und 0,2 M $\text{SiBr}_4$ bei 95 °C auf Kupfer als Arbeitselektrode .....	64
Abb. 5.22: REM-Aufnahmen der Abscheidung aus $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ und 0,2 M $\text{SiBr}_4$ bei 95 °C für 1 Stunde auf Kupfer bei A) -1,0 V, B) -1,2 V, C) -1,3 V, D) -1,4 V, E) -1,5 V bzw. F) -1,8 V .....	65
Abb. 5.23: CV von $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ und 0,1 M $\text{SiBr}_4$ bei 95 °C auf Kupfer als Arbeitselektrode .....	67
Abb. 5.24: REM-Aufnahmen der Abscheidung aus $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ und 0,1 M $\text{SiBr}_4$ bei 95 °C für 1 Stunde auf Kupfer bei A) -1,0 V und -1,1 V, B) -1,2 V, C) -1,3 V, D) -1,4 V, E) -1,5 V bzw. F) -1,8 V .....	68
Abb. 5.25: CV von $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ und 0,1 M $\text{SiBr}_4$ bei 95 °C auf Kupfer als Arbeitselektrode .....	70
Abb. 5.26: REM-Aufnahmen der Abscheidung aus $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ und 0,05 M $\text{SiBr}_4$ bei 95 °C für 1 Stunde auf dem Kupfer bei A) -1,0 V, B) Abscheidung aus gleichem Elektrolyt wobei jeweils eine Stunde bei -1,1 V, -1,2 V und -1,3 V nacheinander abgeschieden wurde. C) -1,4 V, D) -1,5 V, E) -1,6 V bzw. F) -2,1 V .....	71
Abb. 5.27: XRD der FeSi-Abscheidung aus Elektrolyt $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ und 0,05 M $\text{SiBr}_4$ für 2 Stunden bei -1,5 V auf dem Kupfer .....	73
Abb. 5.28: Der Verlauf der Hysteresemessung von der A) vertikalen bzw. B) horizontalen FeSi-Abscheidung mit einer Frequenz von 20 Hz und einer Amplitude von 3500 mV .....	74
Abb. 5.29: Hysteresekurve der vertikalen bzw. horizontalen Abscheidung von Fe (7 Atom% Si) mit einer Frequenz von 20 Hz und einer Amplitude von 3500 mV .....	75
Abb. 5.30: CV von $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ , 2,75 M $\text{AlCl}_3$ und 0,05 M $\text{SiBr}_4$ bei 95 °C auf Kupfer bei A) -2,25 V bis OCP, B) -2,5 V bis OCP, C) -2,75 V bis OCP bzw. D) -3,0 V bis 0,5 V .....	77

Abb. 5.31 REM-Aufnahmen der Abscheidung aus $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ , 2,75 M $\text{AlCl}_3$ und 0,05 M $\text{SiBr}_4$ bei 95 °C für 1 Stunde auf Kupfer A) -1,2 V, B) -1,3 V C) -1,4 V, D) -1,5 V E) -1,6 V, F) -1,7 V, G) -1,8 V bzw. H) -1,9 V .....	78
Abb. 5.32: CV von $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ , 2,75 M $\text{AlCl}_3$ und 0,2 M $\text{SiCl}_4$ bei 95 °C auf Kupfer bei A) -2,25 V bis 0,0V, B) -2,5 V bis -0,1V, C) -2,75 V bis -0,1V bzw. D) -3,0 V bis 0,0V .....	80
Abb. 5.33: REM-Aufnahmen der Abscheidung aus $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ , 2,75 M $\text{AlCl}_3$ und 0,2 M $\text{SiCl}_4$ bei 95 °C für 1 Stunde auf dem Kupferplättchen bei A) -1,6 V, B) -1,7 V bzw. C) -1,8 V ....	81
Abb. 5.34: XRD der FeSiAl-Abscheidung aus $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ , 2,75 M $\text{AlCl}_3$ und 0,2 M $\text{SiCl}_4$ für 2 Stunden auf Kupfer bei -1,6 V (schwarze Linie), -1,7 V (rot Linie) bzw. -1,8 V (blaue Linie) .....	82
Abb. 5.35: CV von $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ , 2,75 M $\text{AlCl}_3$ und 0,2 M $\text{SiCl}_4$ unter Zusatz von Toluol (25 Vol.%) auf Kupfer bei 95 °C .....	84
Abb. 5.36: REM-Aufnahmen der Abscheidung aus $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ , 2,75 M $\text{AlCl}_3$ und 0,2 M $\text{SiCl}_4$ unter Zusatz von Toluol (25 Vol.%) bei 95 °C für 1 Stunde auf Kupfer bei A) -1,6 V, B) -1,7 V bzw. C) -1,8 V .....	85
Abb. 5.37: XRD der FeSiAl-Abscheidung aus $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ , 2,75 M $\text{AlCl}_3$ und 0,2 M $\text{SiCl}_4$ von Toluol (25 Vol.%) auf Kupfer bei 95 °C für 2 Stunden bei -1,6 V (schwarze Linie), -1,7 V (rote Linie) bzw. -1,8 V (Blaue Linie) .....	86
Abb. 5.38: Der Verlauf der Hysteresemessung der FeSiAl-Abscheidung mit einer Frequenz von 20 Hz und einer Amplitude von 3500 mV .....	87
Abb. 5.39 Sättigungspolarisation (J(H) in 0,1 T bei $H = 95,5 \text{ kA/m}$ ) und spezifischer elektrischer Widerstand $\rho$ im System von FeSiAl Legierungsgehalte in Gew.% .....	88

## 8.2. Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1: Beispiele häufig verwendeter Kationen und Anionen.....	3
Tab. 2.2: Temperaturbereich ( $T_m$ , $T_z$ ) verschiedener ionischer Flüssigkeiten.....	4
Tab. 2.3: Die dynamische Viskosität $\eta$ bei 20 °C.....	5
Tab. 2.4: Viskosität ionischer Flüssigkeiten mit [BMIM]-Kation .....	5
Tab. 2.5: Beispiele der natürlichen Materialien im Mikro- und Nanobereich.....	8
Tab. 2.6: Unterschiede der Eigenschaft des Metalls zwischen Nanobereich und Normalbereich .....	9
Tab. 2.7: Herstellungsverfahren des nanokristallinen Metalls .....	9
Tab. 3.1: Die Infrarotstrahlung .....	18
Tab. 4.1: Die verwendeten halogenhaltigen Salze .....	30

Tab. 4.2: Die verwendeten ionischen Flüssigkeiten .....	30
Tab. 4.3: Rezept der Mischungsmenge .....	32
Tab. 4.4: Einstellung der Parameter vor der magnetischen Messung .....	39
Tab. 5.1: EDX-Analyse der Abscheidprodukte aus $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ -Lösung mit 0,1 M $\text{FeCl}_2$ .....	44
Tab. 5.2: EDX-Analyse der Abscheidprodukte aus $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ mit 0,1 M $\text{FeCl}_2$ und 0,1 M $\text{SiCl}_4$ .....	48
Tab. 5.3: EDX-Analyse der Abscheidprodukte aus $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ mit 0,1 M $\text{FeCl}_2$ und 0,25 M $\text{SiCl}_4$ .....	50
Tab. 5.4: EDX-Analyse der Abscheidprodukte von $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ mit 0,1 M $\text{SiCl}_4$ .....	52
Tab. 5.5: EDX-Analyse der Abscheidprodukte aus $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ .....	56
Tab. 5.6: Die magnetischen Kennwerte der Fe-Abscheidung .....	58
Tab. 5.7: EDX-Analyse der Abscheidprodukte aus $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ und 2,75 M $\text{AlCl}_3$ ...	60
Tab. 5.8: Die magnetischen Kennwerte der Fe- und FeAl-Abscheidung .....	63
Tab. 5.9: EDX-Analyse der Abscheidprodukte aus $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ und 0,2 M $\text{SiBr}_4$ .....	66
Tab. 5.10: EDX-Analyse der Abscheidprodukte aus $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ und 0,1 M $\text{SiBr}_4$ ...	69
Tab. 5.11: EDX-Analyse der Abscheidprodukte aus $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ und 0,05 M $\text{SiBr}_4$ ..	72
Tab. 5.12: Die magnetischen Kennwerte der FeSi-Legierung (vertikale und horizontale Abscheidung) .....	75
Tab. 5.13: Die magnetischen Kennwerte der vertikalen und horizontalen Abscheidung von Fe (7% Si) .....	76
Tab. 5.14: EDX-Analyse der Abscheidprodukte aus $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ , 2,75 M $\text{AlCl}_3$ und 0,05 M $\text{SiBr}_4$ .....	79
Tab. 5.15: EDX-Analyse der Abscheidprodukte aus $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ , 2,75 M $\text{AlCl}_3$ und 0,2 M $\text{SiCl}_4$ .....	82
Tab. 5.16: EDX-Analyse der Abscheidprodukte aus $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ mit 0,2 M $\text{FeCl}_2$ , 2,75 M $\text{AlCl}_3$ und 0,2 M $\text{SiCl}_4$ unter Zusatz von Toluol (25 Vol.%) .....	85
Tab. 5.17: Magnetische Kennwerte der horizontalen FeSiAl-Abscheidung .....	88

**9. Abkürzungen**

1/m	Drehzahl pro Meter
A	Querschnittsfläche
ADC	( <i>engl. analog-digital-converter</i> ), Analog-Digital-Wandler
AE	Arbeitselektrode
AFM	( <i>engl. atomic force microscopy</i> ), Rasterkraftmikroskop
Atom%	Atomprozent
BMIM	1-Butyl-3-methylimidazolium-Kation
BMPyr	1-Butyl-1-methylpyrrolidinium-Kation
cm <sup>-1</sup>	Wellenzahl
CPU	( <i>engl. central processing unit</i> ), zentrale Verarbeitungseinheit
CV	Zyklovoltammogramm
DCA	Dicyanamid
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
EDX	( <i>engl. energy dispersive X-ray spectroscopy</i> ), energiedispersive Röntgenspektroskopie
EMIM	1-Ethyl-3-methylimidazolium-Kation
ES	Ethylsulfat
eV	Elektronenvolt
F	Faraday-Konstante
g/cm <sup>3</sup>	Gramm pro Kubikzentimeter
η	Viskosität
Ge	Gegenelektrode
Gew. %	Gewichtsprozent
H <sub>c</sub>	Koerzitivität
Hz	Hertz
HMIM	1-Hexyl-3-methylimidazolium-Kation
HMPyr	1-Hexyl-1-methylpyrrolidinium-Kation
I	Strom
IR	Infrarot
J <sub>o</sub>	Sättigungspolarisation
J <sub>R</sub>	Remanenz
K	Kelvin
λ	Wellenlänge
M	mol/L
m	Masse

$\mu$	Permeabilität
mA	Milliampere
$\text{mAcm}^{-2}$	Milliampere pro Quadratcentimeter
MeV	Megaelektronenvolt
$\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	Millisiemens pro Zentimeter
MHz	Megahertz
MMIM	1-Methyl-3-methylimidazolium Kation
mol%	Molprozent
$\text{mPa}\cdot\text{s}$	Milli-Paskal· Sekunde (Dynamische Viskosität)
$\text{mV/s}$	Millivolt pro sekunde
nm	Nanometer
OCP	( <i>engl. open circuit potential</i> ), Leerlaufspannung
OMIM	1-Octyl-3-methylimidazolium-Kation
P	Induktionsverluste/Energieverlust
$P_{\text{an}}$	anomaler Energieverlust
$P_{\text{Cl}}$	Wirbelstromverluste
$P_{\text{h}}$	Statischer Energieverlust
$\rho$	Dichte
$P_3\text{MIM}$	1-Propyl-3-methylimidazolium-Kation
$P_3\text{MPyr}$	1-Propyl-1-methylpyrrolidinium-Kation
$P_5\text{MIM}$	1-Pentyl-3-methylimidazolium-Kation
$P_5\text{MPyr}$	1-Pentyl-1-methylpyrrolidinium-Kation
PEDOT	Poly-3,4-ethylenedioxythiophen
$\text{PF}_6$	Hexafluorphosphat
PPP	Poly( <i>p</i> -Phenylen)
PT	Polythiophen
$[\text{Py}_{1,4}]$	1-Butyl-1-methylpyrrolidinium-Kation
$[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}$	1-Butyl-1-methylpyrrolidiniumchlorid
$[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$	1-Butyl-1-methylpyrrolidinium Trifluormethylsulfonat
RAM	( <i>engl. random-access memory</i> ), Direktzugriffsspeicher
RE	Referenzelektrode
REM	( <i>engl. scanning electron microscopy</i> ), Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
s	Sekunde
Sdp.	Siedepunkt
T	Tesla

---

$\theta$	Beugungswinkel
TFA	Trifluoracetat
TFSI	Bis(trifluormethansulfonyl)imid-Anion
TfO	Triflat-Anion
TGA	Thermogravimetrische Analyse
$T_m$	Schmelzpunkt
$T_z$	Zersetzungspunkt
U	Spannung
V	Volt
Vol. %	Volumenprozent
WFG	( <i>engl. wave-form-generator</i> ), Frequenzgenerator
XRD	( <i>engl. X-ray diffraction</i> ), Röntgendiffraktometrie



**10. Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. rer. nat. Frank Endres für die interessante Aufgabenstellung, für die gute Betreuung und vielfältige Unterstützung während der Promotion. Herrn apl. Prof. Dr. Bernhard Weidenfeller möchte ich für die Betreuung und die Bereitschaft zur Begutachtung dieser Arbeit danken.

Auch bei allen anderen Mitarbeitern dieses Institutes möchte ich mich für die angenehme Arbeitsatmosphäre sowie den stets konstruktiven Ideenaustausch bedanken, die meine Promotionszeit mit Ihrer Hilfsbereitschaft erheblich bereichert haben. Mein besonderer Dank gilt Dr. Timo Carstens und Dr. Alexandra Prowald, für die Korrekturen dieser Arbeit. Dr. Giridhar Pulletikurthi und Dr. Lahiri Abhishek danke ich für die vielfältige Unterstützung bei den Versuchen. Ich bedanke mich auch bei Dr. Zhen Liu und Dr. Natalia Borisenko für die Unterstützung während meines Promotionstudiums. Darüber hinaus bedanke ich mich bei Silvia Löffelholz für die REM-Untersuchungen, bei Guozhu Li und bei Dr. Andriy Borodin für XPS-Untersuchungen und bei Barbara Holly für die chemische, technische und organisatorische Rundumversorgung am Institut. Außerdem bedanke ich mich sehr herzlich bei meinen chinesischen Kollegen Tong Cui, Qiong Wu, Tianqi Lu, Li Yang und Jun Cheng für die Hilfe bei meiner Arbeit und im Alltagsleben.

Besonders möchte ich mich bei meinen Eltern für ihre Unterstützung während meines gesamten Studiums herzlich bedanken. Ich danke im Besonderen meiner Freundin, Xueqi Guo, die mich zu aller Zeit immer unterstützt hat. Zum Schluss bedanke ich mich herzlich bei alle Bekannten in Clausthal.

Clausthal-Zellerfeld, im Jan. 2020

Jiayi Xu